

35.C15726



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
: Examiner: NYA  
TAKEO TSUKAMOTO )  
: Group Art Unit: 2879  
Application No.: 09/941,595 )  
: Filed: August 30, 2001 )  
: For: ELECTRON-EMITTING DEVICE, )  
: ELECTRON SOURCE AND )  
: IMAGE-FORMING APPARATUS, )  
: AND METHOD FOR MANUFAC- )  
: TURING ELECTRON EMITTING )  
: DEVICE ) November 29, 2001

Commissioner for Patents  
Washington, D.C.

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicant hereby claims priority under the International Convention and all rights to which he is entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese

Priority Applications:

2000-265824 filed September 1, 2000

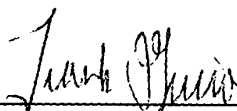
2001-254637 filed August 24, 2001.

Certified copies of the priority documents are enclosed.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by

telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

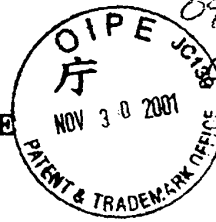
Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicant  
Registration No. 42,476

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200  
220299v1

CF0 15726 VS, 09/24/595  
PAU 2879

日本国特許  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月 1日

出願番号

Application Number:

特願2000-265824

出願人

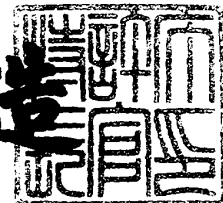
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年 9月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3083572

【書類名】 特許願

【整理番号】 4282008

【提出日】 平成12年 9月 1日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01J 1/30  
H01J 31/12  
H01J 9/00

【発明の名称】 電子放出素子および電子源および画像形成装置および電子放出素子の製造方法

【請求項の数】 23

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社 内

【氏名】 塚本 健夫

【特許出願人】  
【識別番号】 000001007  
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】  
【識別番号】 100085006  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 世良 和信  
【電話番号】 03-5643-1611

【選任した代理人】  
【識別番号】 100100549  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 川口 嘉之

【選任した代理人】  
【識別番号】 100106622

【弁理士】

【氏名又は名称】 和久田 純一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066073

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子放出素子および電子源および画像形成装置および電子放出素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維状カーボンを備えた電子放出素子であって、  
前記繊維状カーボンの成長選択性を有する材料を含む導電層を有し、  
該導電層上に形成した触媒粒子を介して前記繊維状カーボンを成長させてなることを特徴とする電子放出素子。

【請求項 2】

前記材料は、表面に T i , Z r , N b もしくは A l の酸化物を有する金属、または T i , Z r もしくは N b の酸化物半導体であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子放出素子。

【請求項 3】

前記導電層のうち前記触媒粒子を形成する部位を前記材料で構成したことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子放出素子。

【請求項 4】

前記繊維状カーボンは、グラファイトナノファイバー、カーボンナノチューブもしくはアモルファスカーボン、またはこれらのうち 2 種類以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 , 2 または 3 に記載の電子放出素子。

【請求項 5】

前記触媒粒子は、P d , N i , F e または C o を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のうちいずれか 1 項に記載の電子放出素子。

【請求項 6】

絶縁性の基板上に設けた第 1 電極と、  
該第 1 電極と間隙を挟んで前記基板上に設けた第 2 電極と、を有し、  
前記導電層の少なくとも一部分を前記第 1 電極と接続するように形成したことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のうちいずれか 1 項に記載の電子放出素子。

【請求項 7】

前記導電層と前記第 2 電極との離間幅が前記間隙よりも狭くなるように、前記導電層の一部分を前記間隙に延設したことを特徴とする請求項 6 に記載の電子放出素子。

【請求項 8】

- ・ 前記導電層のうち前記触媒粒子を形成する部位を前記第 2 電極表面より高い位置に設けたことを特徴とする請求項 6 に記載の電子放出素子。

【請求項 9】

前記第 1 電極の厚みを前記第 2 電極より厚くしたことを特徴とする請求項 8 に記載の電子放出素子。

【請求項 10】

前記第 1 電極を設ける位置が前記第 2 電極を設ける位置より高くなるように、前記基板に段差を設けたことを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の電子放出素子。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のうちいずれか 1 項に記載の電子放出素子を複数個並列に配置し結線してなる素子列を少なくとも 1 列以上有してなることを特徴とする電子源。

【請求項 12】

- ・ 請求項 1 ～ 10 のうちいずれか 1 項に記載の電子放出素子を複数個配列してなる素子列を少なくとも 1 列以上有し、該複数の電子放出素子を駆動するための配線がマトリクス配置されていることを特徴とする電子源。

【請求項 13】

請求項 11 または 12 に記載の電子源と、  
該電子源から放出された電子が衝突するアノードと、  
情報信号に基づき前記複数の電子放出素子の各々の電子放出量を制御する制御手段と、を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 14】

前記アノードは蛍光体を有することを特徴とする請求項 13 に記載の画像形成

装置。

【請求項 1 5】

基体表面に間隔を置いて配置された第 1 および第 2 の電極と、該第 1 の電極と電氣的に接続した炭素を主成分とする複数のファイバーと、前記第 1 の電極よりも高い電位を前記第 2 の電極に印加する手段とを有する電子放出素子であって、前記第 1 の電極と前記炭素を主成分とする複数のファイバーとの間に、T i, Z r, N b もしくは A l の中から選択された金属の酸化物、または T i, Z r, N b の中から選択された酸化物半導体を含む導電層が配置されていることを特徴とする電子放出素子。

【請求項 1 6】

前記導電層と前記炭素を主成分とする複数のファイバーとが、触媒材料を介して接続してなることを特徴とする請求項 1 5 に記載の電子放出素子。

【請求項 1 7】

前記触媒材料は、P d, N i, F e または C o の中から選択された材料であることを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載の電子放出素子。

【請求項 1 8】

前記炭素を主成分とする複数のファイバーの先端の前記基体表面からの高さが、前記第 2 の電極表面の前記基体表面からの高さよりも高い位置に配置されたことを特徴とする請求項 1 6 に記載の電子放出素子。

【請求項 1 9】

電子放出素子を複数配列した電子源であって、前記電子放出素子が請求項 1 5 ～ 1 8 のいずれかに記載の電子放出素子であることを特徴とする電子源。

【請求項 2 0】

電子源と、画像形成部材とを有する画像形成装置であって、前記電子源が、請求項 1 9 に記載の電子源であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 2 1】

繊維状カーボンを備えた電子放出素子の製造方法であって、  
電極を形成する工程と、  
該電極と接合して導電層を形成する工程と、



該導電層の少なくとも表面の一部を含む部分を酸化させる工程と、  
該表面に前記繊維状カーボンの触媒粒子を形成する工程と、を含むことを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項 22】

前記導電層を形成する工程は、前記電極と接合してTi, Zr, NbまたはAlの層を形成する工程であることを特徴とする請求項 21 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 23】

前記導電層の少なくとも表面の一部を含む部分を酸化させる工程は、前記導電層表面に前記触媒粒子の核形成材料を形成する工程であることを特徴とする請求項 21 または 22 に記載の電子放出素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子を放出するための電子放出素子、および電子放出素子を具備する電子源、および電子源を用いて応用した画像形成装置、および電子放出素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子放出素子を利用した画像形成装置の開発が進んでいる。

【0003】

そのような画像形成装置としては、テレビジョン放送の表示装置として、あるいはテレビ会議システムやコンピューター等の表示装置として用いられる他、感光性ドラム等を用いて構成された光プリンターとしての画像形成装置としても用いることができる。

【0004】

特に表示装置等の画像形成装置においては、近年、液晶を用いた平板型表示装置がCRTに替わって普及してきたが、自発光型でないためにバックライトを持たなければならない等の問題点があり、自発光型表示装置が望まれてきた。

【0005】

そこで、金属に対し  $10^6 \text{V/cm}$  以上の強電界をかけて金属表面から電子を放出させる電界放出型（FE型）電子放出素子が冷電子源の一つとして注目されている。

【0006】

FE型の冷電子源が実用化されれば、薄型の自発光画像表示装置が可能となり、消費電力の低減、軽量化にも貢献する。

【0007】

縦型FEの例としては図13に示すようにエミッター135が基板131から略鉛直方向に円錐あるいは四角錐の形状を呈すもの、例えばC. A. Spindt, "Physical Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976) 等が開示されたもの（以下スピント型）が知られている。

【0008】

横形FEの例としては、先端が先鋭化されたエミッター電極と、エミッター電極先端から電子を引き出すゲート電極とが基板と平行に形成され、ゲート電極とエミッター電極とが対向する方向と直行した方向にコレクタ（本件ではアノードと呼ぶ）が構成されたものがある。

【0009】

また、繊維状カーボンを用いた電子放出素子の例としては、特開平8-115652に示すように、有機化合物ガスを用いて微細な触媒金属上で熱分解を行い、繊維状カーボンを、微細な間隙に堆積させた構成が開示されている。

【0010】

カーボンナノチューブに対する導電層としては、特開平11-194134にチタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、モリブデン（Mo）の金属層が示されている。また特開平11-139815では導伝性基体としてSiが示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

従来の F E 型電子源を用いた画像形成装置では、電子源から蛍光体までの距離 H とアノード電圧  $V_a$  と素子の駆動電圧  $V_f$  に応じた電子ビームスポット（以下ビーム径と呼ぶ）が得られる。このビーム径はサブミリメートル程度であり、画像形成装置としては十分な解像度を持っているとされていた。

【0012】

しかしながら、画像表示装置においては、近年、より高精細な解像度が要求されるようになってきた。

【0013】

さらに、表示画素数の増大に伴い、駆動時には、電子放出素子の持つ素子容量に起因する消費電力が増大するため、素子容量の低減、駆動電圧の低減と電子放出素子の効率向上が望まれている。

【0014】

それに対して、上記のような従来技術の場合には、下記のような問題が生じていた。

【0015】

前述のスピント型はゲートが基板と積層されて構成されることで、大きなゲート容量と多数のエミッターとの間に寄生容量が形成されていた。さらに駆動電圧が数十ボルトと高く、その構成上、容量性の消費電力が大きい欠点があった。

【0016】

また、とり出された電子ビームはすぐに広がるため、ビームの広がりを抑えるためには、集束電極が必要であった。例えば特開平 0 7 - 0 0 6 7 1 4 に、電子放出電極、電子引き出し電極の他に、電子を収束させるための電極を配置し、電子軌道を収束する手法が開示されているが、この手法では集束電極の付与による工程の複雑さと電子放出効率の低下等が問題であった。

【0017】

前述の横型 F E では、素子の持つ容量を低減できる利点はあるものの、エミッターとゲートとの距離が遠いために駆動に数百ボルトを必要とするため、駆動装置が大きくなる欠点があった。また、陽極（アノード）でのビーム形状は広がっ

てしまうという問題があった。

【 0 0 1 8 】

横型 F E 型電子放出素子におけるビーム収束手段としては、特開平 0 9 - 0 6 3 4 6 1 に開示されているように、収束電極を電子放出部と同一平面上に配置した構造等が提案されているが、これらには作製方法の複雑さや、素子面積の増加、電子放出効率の低下等の問題がある。

【 0 0 1 9 】

本発明は上記の従来技術の課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、素子容量および駆動電圧の低減と電子放出効率の向上を図るとともに、高精細なビームを得ることができる電子放出素子および電子源および画像形成装置および電子放出素子の製造方法を提供することにある。

【 0 0 2 0 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために本発明にあっては、  
繊維状カーボンを備えた電子放出素子であって、  
前記繊維状カーボンの成長選択性を有する材料を含む導電層を有し、  
該導電層上に形成した触媒粒子を介して前記繊維状カーボンを成長させてなることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

ここで繊維状カーボンの成長選択性とは、繊維状カーボンが成長しやすく電氣的接合の安定性に優れていることをいう。

【 0 0 2 2 】

繊維状カーボンの成長選択性を有する材料を含む導電層を設けたことにより、繊維状カーボンに安定した電氣的接合を取ることが可能となると共に、簡易なプロセスで電子放出部を形成することができる。

【 0 0 2 3 】

前記材料は、表面に T i , Z r , N b もしくは A l の酸化物を有する金属、または T i , Z r もしくは N b の酸化物半導体であるとよい。

【 0 0 2 4 】

前記導電層のうち前記触媒粒子を形成する部位を前記材料で構成するとよい。

【 0 0 2 5 】

前記繊維状カーボンは、グラファイトナノファイバー、カーボンナノチューブもしくはアモルファスカーボン、またはこれらのうち2種類以上の混合物であるとよい。

【 0 0 2 6 】

前記触媒粒子は、P d , N i , F e または C o を含むとよい。

【 0 0 2 7 】

また、絶縁性の基板上に設けた第1電極と、  
該第1電極と間隙を挟んで前記基板上に設けた第2電極と、を有し、  
前記導電層の少なくとも一部分を前記第1電極と接続するように形成するとよい。

【 0 0 2 8 】

前記導電層と前記第2電極との離間幅が前記間隙よりも狭くなるように、前記導電層の一部分を前記間隙に延設するとよい。

【 0 0 2 9 】

前記導電層のうち前記触媒粒子を形成する部位を前記第2電極表面より高い位置に設けるとよい。

【 0 0 3 0 】

前記第1電極の厚みを前記第2電極より厚くするとよい。

【 0 0 3 1 】

前記第1電極を設ける位置が前記第2電極を設ける位置より高くなるように、前記基板に段差を設けるとよい。

【 0 0 3 2 】

さらに、本発明の電子放出素子にあっては、

基体表面に間隔を置いて配置された第1および第2の電極と、該第1の電極と電氣的に接続した炭素を主成分とする複数のファイバーと、前記第1の電極よりも高い電位を前記第2の電極に印加する手段とを有する電子放出素子であって、前記第1の電極と前記炭素を主成分とする複数のファイバーとの間に、T i , Z

r, NbもしくはAlの中から選択された金属の酸化物、またはTi, Zr, Nbの中から選択された酸化物半導体を含む導電層が配置されていることを特徴とする。

【0033】

前記導電層と前記炭素を主成分とする複数のファイバーとが、触媒材料を介して接続してなるとよい。

【0034】

前記触媒材料は、Pd, Ni, FeまたはCoの中から選択された材料であるとよい。

【0035】

前記炭素を主成分とする複数のファイバーの先端の前記基体表面からの高さが、前記第2の電極表面の前記基体表面からの高さよりも高い位置に配置されるとよい。

【0036】

さらに、本発明の電子源にあっては、

前記電子放出素子を複数個並列に配置し結線してなる素子列を少なくとも1列以上有してなることを特徴とする。

【0037】

また、前記電子放出素子を複数個配列してなる素子列を少なくとも1列以上有し、該複数の電子放出素子を駆動するための配線がマトリクス配置されていることを特徴とする。

【0038】

さらに、本発明の画像形成装置にあっては、

前記電子源と、

該電子源から放出された電子が衝突するアノードと、

情報信号に基づき前記複数の電子放出素子の各々の電子放出量を制御する制御手段と、を有することを特徴とする。

【0039】

前記アノードは蛍光体を有するとよい。

【 0 0 4 0 】

さらに、本発明の電子放出素子の製造方法にあつては、  
 繊維状カーボンを備えた電子放出素子の製造方法であつて、  
 電極を形成する工程と、  
 該電極と接合して導電層を形成する工程と、  
 該導電層の少なくとも表面の一部を含む部分を酸化させる工程と、  
 該表面に前記繊維状カーボンの触媒粒子を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

【 0 0 4 1 】

前記導電層を形成する工程は、前記電極と接合して T i , Z r , N b または A l の層を形成する工程であるとよい。

【 0 0 4 2 】

前記導電層の少なくとも表面の一部を含む部分を酸化させる工程は、前記導電層表面に前記触媒粒子の核形成材料を形成する工程であるとよい。

【 0 0 4 3 】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して、この発明の好適な実施の形態を例示的に詳しく説明する。ただし、この実施の形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対配置などは、特に特定の記載がない限りは、この発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではない。

【 0 0 4 4 】

繊維状カーボンの成長は、J. Mater. Res. , Vol. 8, No. 1 2, P 3 2 3 3 で示されているように触媒材料と下地基板との接触角、あるいは表面エネルギーで説明されている。

【 0 0 4 5 】

本発明者は触媒を用いて微小（数 n m オーダー）な核（触媒粒子）を形成し、熱分解により上記核から成長した繊維状カーボンと安定な電氣的接合を形成する材料について、検討した。尚、本発明における「繊維状カーボン」とは、「炭素を主成分とする柱状物質」あるいは、「炭素を主成分とする線状物質」というこ

ともできる。また、「繊維状カーボン」とは、「炭素を主成分とするファイバー」ということもできる。そして、また、本発明における「繊維状カーボン」とは、より具体的には、カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー、アモルファスカーボンファイバーを含む。

【0046】

この結果、繊維状カーボンが成長し、かつ電氣的な結合が得られるような成長選択性を有する下地基板の導電層材料としては、Ti, Zr, NbもしくはAlであってその一部分（導電層と繊維状カーボンが接する界面）が酸化した金属、またはTi, ZrもしくはNbの酸化物半導体が好適であることを見出した。

【0047】

また同時に、繊維状カーボンが成長しない、もしくは成長が遅い導電層材料はTa, Cr, Au, Ag, Ptおよび触媒材料と同一種類の材料であることを見出した。

【0048】

これらの材料での繊維状カーボンの成長は、積層構成においても成り立つ。例えば、基板上にCrを全面に形成し、さらにCrの上にTiの微小領域を形成し、基板全面に酸化パラジウムを被覆した基板を用いると、繊維状カーボンがTiの上だけに選択成長した。

【0049】

また本発明者は、繊維状カーボンを用いた、高精細な電子ビームと高効率な電子放出特性を有する電子放出素子の形成方法についても検討を行った。以下に、従来例と比較しながら、上記電子放出素子について述べる。

【0050】

一般に、FE素子の動作電圧 $V_f$ は、ポアソン方程式によって導かれるエミッター先端部の電界と、その電界とエミッター部の仕事関数をパラメーターとしてFowler-Nordheimの式と呼ばれる関係式に従って求められる電子放出電流の電流密度によって決定される。

【0051】

また、電子放出に必要な電界は、エミッター先端とゲート電極間の距離 $d$ が小



さいほど、またエミッター先端の半径  $r$  が小さいほど得られる電界が大きくなる。

【 0 0 5 2 】

一方、陽極上で得られる電子ビームにおける  $X$  方向の最大の大きさ  $X_d$ （例えば図 1 3 における円形ビーム形状 1 3 7 の中心からの最大到達距離）は、単純な計算では、 $\sqrt{V_f / V_a}$  に比例する形で表される。

【 0 0 5 3 】

この関係から明らかなように  $V_f$  の増大はビーム径の増大を招く。

【 0 0 5 4 】

この考察から、 $V_f$  を下げるためには極力距離  $d$  及び曲率  $r$  を小さくしなければならない。

【 0 0 5 5 】

ここで参考のために、従来の構成のビーム形状について図 1 3, 1 4 を用いて説明する。

【 0 0 5 6 】

図 1 3 はスピント型の模式図であって、1 3 1 は基板、1 3 2 はエミッター電極、1 3 3 は絶縁層、1 3 4 はゲート、1 3 5 はエミッター、1 3 6 はアノードをあらわしている。

【 0 0 5 7 】

前述したスピント型の場合は図 1 3 に示すように、エミッター 1 3 5 とゲート 1 3 4 間に  $V_f$  を印加すると、エミッター 1 3 5 の突起先端の電界が高まり、電子がコーン先端近傍から真空中に取り出される。

【 0 0 5 8 】

エミッター 1 3 5 先端の電界は、エミッター 1 3 5 先端の形状に沿うように、ある有限の面積を持って形成されるため、取り出される電子はエミッター 1 3 5 先端の有限の面積から電位に対して、鉛直方向に引き出される。

【 0 0 5 9 】

この時、様々な角度を持つ電子が放出されるが、大きな角度成分を持つ電子はゲートの方向に引き出されることになる。円形のゲート 1 3 4 が形成されている

場合には、アノード 1 3 6 上に得られる電子分布は、図に示すようにほぼ円形のビーム形状 1 3 7 となる。

【 0 0 6 0 】

つまり、得られるビームの形状は引き出すゲートの形状及びエミッターとの距離に密接に関係している。

【 0 0 6 1 】

図 1 4 は電子の引き出し方向をそろえた横型 F E の模式図であって、1 4 1 は基板、1 4 2 はエミッタ電極、1 4 3 は絶縁層、1 4 4 はゲート、1 4 5 はエミッターを示している。ここで、アノード 1 4 6 はエミッター 1 4 5 およびゲート 1 4 4 が設置されている基板 1 4 1 と対向した基板上に設けられている。

【 0 0 6 2 】

図 1 4 の構成の場合には、エミッター 1 4 5 から放出された電子のうち一部の電子 1 4 9 は真空中に取り出され、残りの電子はゲート 1 4 4 に取りこまれる。

【 0 0 6 3 】

この図 1 4 に示す構成の場合には、アノード 1 4 6 へ向かう電界ベクトルの方向に対して、電子放出を行う電界ベクトル（エミッター 1 4 5 からゲート 1 4 4 に向かう電界）が異なる方位を持つ。したがって、電子分布（電子ビームスポット）1 4 7 が大きくなる。

【 0 0 6 4 】

ここで、さらに電子放出を行う電界（ここでは便宜的に、横方向電界と呼び、エミッター形状による電界の増強効果は無視する）とアノードに向かう電界（ここでは縦方向電界と呼ぶ）について考える。

【 0 0 6 5 】

前述したように、エミッター 1 4 5 から放出された電子は最初、横方向電界によって引き出され、ゲート 1 4 4 方向に向かった後に、縦方向電界によって引き上げられアノード 1 4 6 に到達する。

【 0 0 6 6 】

このとき横方向電界と縦方向電界の強度比および電子放出点の相対位置が重要となる。

## 【0067】

横方向電界が、縦方向電界と比較して桁が異なる程度に強い場合には、取り出された電子のほとんどは、横方向電界で形成される放射状電位によって次第に軌道を曲げられ、ゲート144に向かう軌道をとる。ゲート144に衝突した電子は、散乱によって再び放出されるが、放出後、縦方向電界に捉えられるまでは、何度も楕円に似た軌道を描いてゲート144上を広がりながら、自ら電子の数を減じながら散乱を繰り返す。

## 【0068】

散乱した電子が、ゲート電位の作る等電位線を越えると（これを淀み点と呼ぶことがある）、ここで初めて縦方向電界によって引き上げられるようになる。

## 【0069】

横方向電界と縦方向電界が同程度の場合には、取り出された電子は、やはり放射状電位によって軌道が曲げられるものの、電界による束縛がゆるくなり、ゲート144に衝突することなしに縦方向電界に捉えられる電子軌道が出現する。

## 【0070】

この横方向電界と縦方向電界が同程度の時、エミッター145からの電子の放出点位置を、ゲート144の属する平面からアノード146の属する平面側に次第に持ち上げる（図6参照）と、放出された電子は全くゲート144に衝突せずに、縦方向電界に捉えられる軌道を描くことが可能であることが分かった。

## 【0071】

またこの電界比の検討を行った結果、前記間隙の距離（ゲート電極144とエミッター電極145の先端との間隔）を $d$ 、素子を駆動したときの電位差（ゲート電極とエミッター電極との電位差）を $V_1$ 、陽極（アノード）と基板の距離を $H$ 、陽極（アノード）と陰極（エミッター電極）の電位差を $V_2$ とした時、横方向電界が縦方向電界の約50倍程度以上大きくなると、取り出された電子がゲートに衝突する軌道が描かれることが判明した。

## 【0072】

また、散乱を生じない高さ $s$ （ゲートの最上部からエミッター最下部までの距離で定義される（図6参照））は、縦一横方向電界の比（縦方向電界強度／横方

向電界強度)に依存し、縦-横方向電界比が低いほど、高さ  $s$  は低くなり、横方向電界が大きいほど高さ  $s$  が必要である。

【0073】

実用的な製造上の範囲として、その高さ  $s$  は  $10\text{ nm}$  以上  $10\text{ }\mu\text{ m}$  以下の範囲が好ましい。

【0074】

従来の構成では、ゲートとエミッターが同一平面上に、ほぼ同じ高さで構成されているだけでなく、横方向電界が縦方向電界と比較して一桁以上強いため、ゲートに衝突することに起因して、真空中に取り出される電子の量が減少する傾向が強かった。

【0075】

さらに、従来の構成では横方向の電界強度を強めることを目的として、ゲート電極の厚さや幅、および、ゲート、エミッター、アノードの相対位置が決められていたため、アノードに得られる電子分布は広がっていた。

【0076】

以上述べたように、アノードに到達する電子の分布(ビームスポット)を小さくするには、1)  $V_f$  を下げる、2) 電子の引き出し方向を揃える、3) 電子の軌道、さらに、ゲートでの散乱がある場合には4) 電子の散乱機構(特に弾性散乱)を考慮しなければならない。

【0077】

本発明による実施の形態の構成は電子分布の微細化と効率の向上を目的として、前述の考え方を元に鋭意検討されたものである。

【0078】

本発明による実施の形態の電子放出素子について、更に好ましい実施態様を挙げて詳述する。

【0079】

図1(a)は本発明の実施の形態に係る電子放出素子の一例を示す模式図であって、図1(b)は図1(a)のA-A間断面図である。

【0080】

図 1 において 1 は絶縁性の基板、2 は引き出し電極（ゲート電極）（第 2 電極）、3 は陰極電極（第 1 電極）、4 は陰極（エミッター）材料（電子放出部材）、5 は繊維状カーボンが成長する導電層を示している。

## 【 0 0 8 1 】

絶縁性の基板 1 としては、その表面を十分に洗浄した、石英ガラス、Na 等の不純物含有量を減少させて K などに一部置換したガラス、青板ガラスもしくはシリコン基板等にスパッタ法等により  $\text{SiO}_2$  を積層した積層体、またはアルミナ等のセラミックスの絶縁性基板が挙げられる。

## 【 0 0 8 2 】

引き出し電極 2 および陰極電極 3 は導電性を有しており、蒸着法、スパッタ法等の一般的真空成膜技術またはフォトリソグラフィ技術により形成される。素子電極の材料は、例えば、炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物、金属のホウ化物、半導体、半導体の金属化合物から適宜選択され、好ましくは炭素、金属、金属の窒化物または金属の炭化物の耐熱性材料が望ましい。素子電極の厚さは数十 nm から数十  $\mu\text{m}$  の範囲で設定される。

## 【 0 0 8 3 】

なお、この電極の厚さが薄いために電位降下などが心配される時、あるいはマトリクス配列でこの素子を用いる場合は、必要に応じて低抵抗の配線用金属材料を用いてもよい。ただし、電子放出に関与しない部分に限られる。

## 【 0 0 8 4 】

陰極材料 4 としては、導電層 5 上に触媒金属の微小な核（触媒粒子）を形成し、熱分解により核から成長した繊維状カーボンがよく、特に、カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバーなどの繊維状カーボンなどが好適である。

## 【 0 0 8 5 】

引き出し電極 2 と陰極電極 3 の間隔および駆動電圧については、前述したとおり、用いる陰極材料の電子放出電界（横方向電界）と画像形成に必要な縦方向電界との電界を比較した時に、電子放出電界が縦方向電界よりも 1 倍から 50 倍程度の値になるように決定するとよい。

## 【 0 0 8 6 】

陽極（アノード）に蛍光体を用いる場合は、必要な縦方向電界は  $10^{-1} \text{V}/\mu\text{m}$  から  $10 \text{V}/\mu\text{m}$  の範囲に限定される。例えば、陽極と陰極との間に  $10 \text{KV}$  を  $2 \text{mm}$  の間隔で印加する場合、この時の縦方向電界は  $5 \text{V}/\mu\text{m}$  となる。この場合、用いるべき陰極材料 4 の電子放出電界は  $5 \text{V}/\mu\text{m}$  よりも大きな電子放出電界を持つ材料であり、選択した電子放出電界に相当するように、その間隔と駆動電圧を決めればよい。

【0087】

このような数  $\text{V}/\mu\text{m}$  の閾値電界を持つ材料としては、上述の通り、繊維状カーボンが好適である。

【0088】

図 11, 12 に触媒を用いて炭化水素ガスを分解して形成した繊維状カーボンの模式図を示す。各図では一番左側に光学顕微鏡レベル（ $\sim 1000$  倍）で見える形態、中央は走査電子顕微鏡（SEM）レベル（ $\sim 3$  万倍）で見える形態、右側は透過電子顕微鏡（TEM）レベル（ $\sim 100$  万倍）で見えるカーボンの形態を模式的に示している。

【0089】

図 11 に示すようにグラフェンが円筒形状（円筒形が多重構造になっているものはマルチウォールナノチューブと呼ばれる）の形態をとるものはカーボンナノチューブと呼ばれ、特にチューブ先端を開放させた構造の時に、最もその閾値が下がる。

【0090】

図 12 は、カーボンナノチューブと同様に触媒を用い、比較的低温で生成される繊維状カーボンを示す。この形態の繊維状カーボンはグラフェンの積層体（このためグラファイトナノファイバーと呼ばれることがあるが、温度によりアモルファス構造の割合が増加する）で構成されている。

【0091】

カーボンナノチューブとグラファイトナノファイバーは触媒の種類または分解の温度によって異なり、同一の触媒で両方の構造を持つ物を温度によって選択可能である場合もあるし、どちらかの構造しか出来ない場合もある。

【 0 0 9 2 】

すなわち、繊維状カーボンは、形成条件等によって、グラファイトナノファイバー、カーボンナノチューブもしくはアモルファスカーボン、またはこれらのうち2種類以上の混合物となる。

【 0 0 9 3 】

いずれの繊維状カーボンも電子放出の閾値が  $1 \sim 10 \text{ V} / \mu\text{m}$  程度であり、本実施の形態のエミッター材料として好ましい。

【 0 0 9 4 】

触媒材料としては Fe, Co などがカーボンナノチューブの形成において一般的に使用されるが、Pd, Ni においてもカーボン形成用の核として用いることができる。

【 0 0 9 5 】

特に、Pd, Ni においては低温（400℃以上の温度）でグラファイトナノファイバーを生成することが可能である。一方、Fe または Co を触媒として用いた場合、カーボンナノチューブの生成温度は800℃以上必要である。Pd または Ni を用いてのグラファイトナノファイバー材料の作成は、低温で可能なため、他の部材への影響や、製造コストの観点からも好ましい。

【 0 0 9 6 】

さらに Pd においては、酸化物が水素により低温（室温）で還元される特性を用いて、核形成材料として酸化パラジウムを用いることが可能である。

【 0 0 9 7 】

酸化パラジウムの水素還元処理を行うと、一般的な核形成技法として従来から使用されている金属薄膜の熱凝集や、爆発の危険を伴う超微粒子の生成と蒸着を用いずとも、比較的低温（200℃以下）で初期凝集核の形成が可能となった。

【 0 0 9 8 】

前述の炭化水素ガスとしては、例えば、エチレン、メタン、プロパン、プロピレンなどの炭化水素ガス、あるいはエタノールやアセトンなどの有機溶剤の蒸気を用いることができる。

【 0 0 9 9 】

尚、繊維状カーボンの原料としては、前述の炭化水素ガスだけでなく、CO、CO<sub>2</sub>などの原料も用いることが出来る。

【0100】

導電層5の材料としては、繊維状カーボンの成長選択性を有するTi、Zr、NbもしくはAlであってその一部分が酸化したもの、またはTi、ZrもしくはNbの酸化物半導体を用いるとよい。

【0101】

上記Ti、Zr、Nbの化学量論的な酸化物は絶縁体であるが、弱い酸化あるいは低級の酸化物は、内部に多くの欠陥を保有し、酸素欠損型等の半導体を形成する。

【0102】

ただし、Alは導伝性を有する酸化膜は形成されない。このためAlの表面に形成される酸化膜層の厚さを薄くすることで、電子が絶縁層をトンネリングする導電機構を用いて導伝性を確保する必要がある。

【0103】

本実施の形態では、Ti、Zr、NbまたはAl材料の上にPdを300℃程度の温度で数十分程度焼成して酸化パラジウムを形成した。このときTi、Zr、NbまたはAlも酸化するが、この程度の焼成温度と時間では、最初に堆積した導電層5の厚さにもよるが、導電層5全体が酸化せず、その表面だけが酸化する。さらに、前述したように半導体的な性質もあることから、結果、上記のように形成した導電層5には導電性が確保されている。

【0104】

また、触媒粒子が形成される位置である導電層5の表面を上述のように酸化させることで、導電層5の材料と触媒粒子との反応を抑制することができ、高密度に繊維状カーボンを成長させることができる。

【0105】

これにより、図1に示すように、導電層5上に繊維状カーボンが選択的に成長し、電子放出部材としての陰極材料4（エミッター）を形成する。

【0106】



ところで、陰極材料 4 のうち実際に電子を放出するのは、最も引き出し電極 2 (ゲート) に近い位置に配置された複数のエミッターであり、ゲートに近接しないエミッターは電子の放出にはあまり関与しないが、製造プロセス上、図に示すように取り残される。電子放出の関与に係わらず、エミッターが形成された領域を以後エミッター領域と呼ぶ。

## 【0107】

エミッター領域における電子放出点位置とその動作について図 6, 7 を用いて説明する。

## 【0108】

数  $\mu$  のギャップ (間隙) を持つ電子放出素子 (以下、単に素子とも称す) を図 6 に示すような真空装置 60 に設置し、真空排気装置 65 によって  $10^{-4}$  Pa 程度に到達するまで十分に排気した。

## 【0109】

基板 1 から数ミリの高さ H の位置には陽極 (アノード) 61 を設け、高電圧電源を用いて数キロボルトの高電圧  $V_a$  を印加した。なお、アノード 61 には導電性フィルムを被覆した蛍光体が設置されている。

## 【0110】

素子には駆動電圧  $V_f$  として数十 V 程度からなるパルス電圧を印加して、そのときに流れる素子電流  $I_f$  と電子放出電流  $I_e$  を計測した。

## 【0111】

この時、等電位線 63 は図 6 のように形成され、最も電界の集中する点は 64 で矢示される陰極材料 4 の最もアノード寄り、かつギャップの内側の場所である。

## 【0112】

この電界集中点近傍に位置するエミッターの中で最も電界集中する場所から電子が放出されると考えられる。

## 【0113】

素子の  $I_e$  特性は図 7 に示すような特性であった。すなわち素子の駆動電圧  $V_f$  として印加した電圧の約半分 ( $V_{th}$ ) から  $I_e$  が急激に立ち上がる特性を示

した。また、 $I_f$ 特性（不図示）は $I_e$ の特性に類似していたが、その値は $I_e$ と比較して十分に小さな値であった。

#### 【0114】

次に、図8を参照しながら、上述した原理に基づく電子放出素子を複数個配列して構成した電子源および画像形成装置について説明する。図8において、81は電子源基体、82はX方向配線、83はY方向配線である。84は電子放出素子、85は結線である。

#### 【0115】

X方向配線82は $D \times 1$ ,  $D \times 2$ ,  $\dots$ ,  $D \times m$ の $m$ 本の配線からなり、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、巾は適宜設計される。

#### 【0116】

Y方向配線83は $D_y 1$ ,  $D_y 2$ ,  $\dots$ ,  $D_y n$ の $n$ 本の配線よりなり、X方向配線82と同様に形成される。

#### 【0117】

これら $m$ 本のX方向配線82と $n$ 本のY方向配線83との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している（ $m$ ,  $n$ は共に正の整数）。

#### 【0118】

不図示の層間絶縁層は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された $SiO_2$ 等で構成される。例えば、X方向配線82を形成した電子源基体81の全面あるいは一部に所定の形状で形成され、特に、X方向配線82とY方向配線83の交差部の電位差に耐え得るように膜厚、材料、製法が適宜設定される。X方向配線82とY方向配線83はそれぞれ外部端子として引き出されている。

#### 【0119】

電子放出素子84を構成する一対の電極（不図示）は、 $m$ 本のX方向配線82と $n$ 本のY方向配線83と導電性金属等からなる結線85によって電氣的に接続されている。

#### 【0120】

X方向配線 8 2 と Y 方向配線 8 3 を構成する材料、結線 8 5 を構成する材料及び一対の素子電極を構成する材料は、その構成元素の一部あるいは全部が同一であっても、またそれぞれ異なってもよい。これら材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料と配線材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。

#### 【 0 1 2 1 】

X方向配線 8 2 には、X方向に配列した電子放出素子 8 4 の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線 8 3 には、Y方向に配列した電子放出素子 8 4 の各列を入力信号に応じて変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

#### 【 0 1 2 2 】

上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

#### 【 0 1 2 3 】

このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図 9 を用いて説明する。図 9 は、画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図である。

#### 【 0 1 2 4 】

図 9 において、8 1 は電子放出素子を複数配した電子源基体、9 1 は電子源基体 8 1 を固定したリアプレート、9 6 はガラス基体 9 3 の内面に蛍光膜 9 4 とメタルバック 9 5 等が形成されたフェースプレートである。9 2 は、支持枠であり該支持枠 9 2 には、リアプレート 9 1、フェースプレート 9 6 がフリットガラス等を用いて接続されている。外囲器 9 7 は、例えば大気中、真空中あるいは、窒素中で、4 0 0 ～ 5 0 0 度の温度範囲で 1 0 分以上焼成することで、封着して構成される。

#### 【 0 1 2 5 】

外囲器 9 7 は、上述のごとく、フェースプレート 9 6、支持枠 9 2、リアプレ

ート 9 1 で構成される。リアプレート 9 1 は主に電子源基体 8 1 の強度を補強する目的で設けられるため、電子源基体 8 1 自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート 9 1 は不要とすることができる。すなわち、電子源基体 8 1 に直接支持棒 9 2 を封着し、フェースプレート 9 6、支持棒 9 2 及び電子源基体 8 1 で外囲器 9 7 を構成しても良い。一方、フェースプレート 9 6 とリアプレート 9 1 の間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器 9 7 を構成することもできる。

【 0 1 2 6 】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

【 0 1 2 7 】

(第 1 実施例)

図 1 ( a ) は本発明の第 1 実施例に係る電子放出素子を素子上部から見た模式図であって、図 1 ( b ) は図 1 ( a ) の A - A 間断面図である。

【 0 1 2 8 】

図 1 において 1 は絶縁性の基板、 2 は引き出し電極（ゲート）（第 2 電極）、 3 は陰極電極（第 1 電極）、 4 は陰極（エミッター）材料（電子放出部材）、 5 は繊維状カーボンが成長する導電層を示している。

【 0 1 2 9 】

以下に、図 5 を用いて本実施例の電子放出素子の製造工程を詳細に説明する。

【 0 1 3 0 】

(工程 1)

基板 1 に石英基板を用い、十分洗浄を行った後、スパッタ法により厚さ 5 n m の T i （不図示）及び厚さ 3 0 n m の P t を連続的に蒸着を行なう。

【 0 1 3 1 】

次に、フォトリソグラフィ工程で、ポジ型フォトレジスト（A Z 1 5 0 0 / クラリアント社製）を用いてレジストパターンを形成する。

【 0 1 3 2 】

次に、パターニングした前記フォトレジストをマスクとし、A r ガスを用いて

P t 層およびT i 層のドライエッチングを行い、電極ギャップ間（間隔）が5  $\mu$  mからなる引き出し電極2および陰極電極3を形成する（図5（a））。

【0 1 3 3】

（工程2）

次に、基板1全体にC rをE B蒸着にて約1 0 0 n mの厚さに堆積する。

【0 1 3 4】

次に、フォトリソグラフィ工程で、ポジ型フォトレジスト（A Z 1 5 0 0 / クラリアント社製）を用いてレジストパターンを形成する。

【0 1 3 5】

次に、パターニングした前記フォトレジストをマスクとし、電子放出材料を被覆すべき領域（1 0 0  $\mu$  m角）を陰極電極3上に形成し、開口部のC rを硝酸セリウム系のエッチング液で取り除く。

【0 1 3 6】

次に、スパッタ法にてT iを厚さ5 0 n mの厚さに蒸着する。

【0 1 3 7】

次に、不要なT iとレジストを同時に剥離する（リフトオフ法）（図5（b））。

【0 1 3 8】

（工程3）

P d 錯体にイソプロピルアルコール等を加えた錯体溶液を、スピコートにて基板全体に塗布する。

【0 1 3 9】

塗布後、大気中3 0 0  $^{\circ}$ Cで熱処理を行い、酸化パラジウム5 1を約1 0 n mの厚さに形成した後、残る全てのC rを硝酸セリウム系のエッチング液にて取り除く。

【0 1 4 0】

この時、下地のT i層もわずかに酸化されているが、そのシート抵抗は1  $\times$  1 0<sup>2</sup>  $\Omega$ 口となり、導電性は確保されている（図5（c））。

【0 1 4 1】

## (工程 4)

大気を排気後、基板 1 を  $200^{\circ}\text{C}$  に加熱し、窒素で希釈した 2 % 水素気流中で熱処理を行う。この段階で素子表面には粒子の直径が約  $3 \sim 10 \text{ nm}$  の粒子 5 2 が形成される。この時の粒子の密度は約  $10^{11} \sim 10^{12} \text{ 個}/\text{cm}^2$  と見積もられる (図 5 (d))。

## 【0 1 4 2】

## (工程 5)

続いて、窒素希釈した 0. 1 % エチレン気流中で  $500^{\circ}\text{C}$ 、10 分間加熱処理して繊維状カーボンを形成する。

## 【0 1 4 3】

上記製造工程により得られた電子放出素子を走査電子顕微鏡で観察すると、Pd 塗布領域に直径  $10 \text{ nm} \sim 25 \text{ nm}$  程度で、屈曲しながら繊維状に伸びた多数の繊維状カーボンが形成されているのがわかった。このとき繊維状カーボンの厚さは約  $500 \text{ nm}$  となっていた (図 5 (e))。

## 【0 1 4 4】

尚、図中、触媒粒子は導伝性材料と接する位置に描かれているが、繊維状カーボンの先端あるいは繊維の中間位置に存在することもある。

## 【0 1 4 5】

本素子の電子放出効率を検証すべく、本素子を図 6 に示すような真空装置 6 0 に設置し、真空排気装置 6 5 によって  $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  に到達するまで十分に排気した。そして、素子から  $H = 2 \text{ mm}$  離れた陽極 (アノード) 6 1 に、陽極 (アノード) 電圧として  $V_a = 10 \text{ KV}$  を印加し、さらに、素子には駆動電圧  $V_f = 20 \text{ V}$  からなるパルス電圧を印加して、このときに流れる素子電流  $I_f$  と電子放出電流  $I_e$  を計測した。

## 【0 1 4 6】

素子の  $I_e$  特性は図 7 に示すような特性を示した。具体的には、印加電圧の約半分から  $I_e$  が急激に増加し、 $V_f$  が  $15 \text{ V}$  のときに約  $1 \mu\text{A}$  の電子放出電流  $I_e$  が測定された。一方  $I_f$  (不図示) は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して一桁以上小さな値であった。

【0147】

以上述べたように、本実施例では陰極電極3の上に繊維状カーボンの成長選択性を有する導電層5を設けたことで、繊維状カーボンを所定の位置に一定の高い密度で成長させることが可能となった。

【0148】

また、導電層5を繊維状カーボンと電極との電氣的接続層として用いたことにより、繊維状カーボンと電極との間に安定した電氣的接合を確保でき、陰極電極3の上においても安定に電子放出させることが可能となった。

【0149】

本実施例では、導電層5の材料として、Tiの一部が酸化したものまたはTiの酸化物半導体を用いたが、TiのかわりにZr, NbまたはAlを用いてもよい。また、これら以外であっても、繊維状カーボンの成長選択性を有する材料であれば好適に利用できる。

【0150】

本実施例では、工程1で陰極電極3を形成した後、陰極電極3の上に導電層5を積層したが、陰極電極3と導電層5を同一の材料で一度に形成してもよい。このときの材料として上述の繊維状カーボンの成長選択性を有する材料を用いることで、より簡易なプロセスで電子放出素子を作ることができる。

【0151】

本実施例の電子放出素子で得られたビームはY方向に細長く、X方向に短い、略矩形形状であった。

【0152】

駆動電圧Vfを15V、アノード間距離Hを2mmに固定し、アノード電圧Vaを5KV, 10KV、ギャップを1 $\mu$ m, 5 $\mu$ mにした時のビーム幅を測定したところ表1のようになった。

【表1】

	V a 5 K V	V a 1 0 K V
ギャップ 1 $\mu$ m	X方向 6 0 $\mu$ m	X方向 3 0 $\mu$ m
	Y方向 1 7 0 $\mu$ m	Y方向 1 5 0 $\mu$ m
ギャップ 5 $\mu$ m	X方向 9 3 $\mu$ m	X方向 7 2 $\mu$ m
	Y方向 1 7 0 $\mu$ m	Y方向 1 5 0 $\mu$ m

## 【0153】

なお、駆動に必要な電界は繊維状カーボンの成長条件を変えることで変化させることが可能であった。特に酸化パラジウムを還元処理してできるPdの平均粒径が、その後の成長でできる繊維状カーボンの直径と関連している。Pdの平均直径は塗布するPd錯体のPd濃度とスピコート回転数で制御することが可能であった。

## 【0154】

この素子の繊維状カーボンを透過電顕で観察したところ、グラフェンが図12の右に示すように積層された構造であった。グラフェンの積層間隔（Z軸方向）は温度が低い500℃程度では不鮮明であり、その間隔が0.4nmであったが、温度が高くなればなるほど、格子間隔が鮮明となり、700℃では0.34nmとなりグラファイト0.335nmに近い値となった。

## 【0155】

## (第2実施例)

図2には、第2実施例が示されている。

## 【0156】

本実施例では陰極電極3bの厚さを500nm、引き出し電極2の厚さを30nmに形成した以外は第1実施例と同様にして電子放出素子の作製を行い、If, Ieの計測を行った。

## 【0157】

その他の構成および作用については第1実施例と同一なので、同一の構成部分については同一の符号を付して、その説明は省略する。

## 【0158】



本実施例の素子構成では、陰極電極 3 b を厚くすることで、電子放出位置を引き出し電極 2 から見て、確実に高い位置（アノード側）にすることが出来た。

【 0 1 5 9 】

この構成によって、電子がゲートに衝突する軌道が減少し、効率の低下や、ビーム径の増大を招く現象を防ぐことができた。

【 0 1 6 0 】

この結果、本素子構成においても、 $V_f$  が 2 0 V では約  $1 \mu A$  の電子放出電流  $I_e$  が測定された。一方  $I_f$  は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して二桁小さな値であった。

【 0 1 6 1 】

なお、この時のビーム径も表 1 と略同じであった。

【 0 1 6 2 】

(第 3 実施例)

図 3 には、第 3 実施例が示されている。

【 0 1 6 3 】

上記実施例では、導電層と陰極材料を陰極電極上に形成したが、本実施例では、導電層 5 c および陰極材料 4 c がギャップ（間隙）と陰極電極 3 にまたがるように形成した。

【 0 1 6 4 】

第 1 実施例の工程 2 において、レジストパターンを形成する位置を変える以外は、第 1 実施例と同じ工程により形成することができるので、同一の部分については説明を省略する。

【 0 1 6 5 】

なお、本実施例では、陰極材料 4 c と引き出し電極 2 の離間幅が狭くなるように、電極間のギャップのほぼ中間位置（ギャップ間距離の約半分）まで導電層 5 c および陰極材料 4 c を延設した。

【 0 1 6 6 】

本素子では第 1 実施例と比較してギャップ間距離が小さい分、電界が約 2 倍程度強い。このため駆動の電圧は 8 V 程度まで低下させることが可能となった。

【0167】

また導電層5を繊維状カーボンの電氣的接続層として用いたことによりギャップ内の繊維状カーボンから安定に電子放出させることが可能となった。

【0168】

(第4実施例)

図4には、第4実施例が示されている。

【0169】

本実施例では、第1実施例で述べた工程1と2を以下に示すように変更した。

【0170】

(工程1)

基板1に石英基板を用い、十分洗浄を行った後、スパッタ法により、陰極電極3dとして厚さ5nmのTi及び厚さ30nmのPtを、さらに、繊維状カーボン成長可能な導電層5dとして厚さ100nmのTiを、連続的に蒸着を行う。

【0171】

次に、フォトリソグラフィー工程で、ポジ型フォトレジスト(AZ1500/クラリアント社製)を用いてレジストパターンを形成する。

【0172】

次に、パターニングした前記フォトレジストをマスクとして、CF<sub>4</sub>によりTi層(導電層5d)のドライエッチングを行い、続いて、Pt, Ti層(陰極電極3d)をArにてドライエッチングを行って陰極電極3dを形成する。

【0173】

次に、陰極電極3dをマスクとして用い、フッ酸とフッ化アンモニウムからなる混酸を用いて、約500nmの深さ、石英基板をエッチングする。

【0174】

続いて、引き出し電極2dとして再びスパッタ法により厚さ5nmのTi及び厚さ30nmのPtを連続的に蒸着を行う。陰極電極3dのフォトレジストを剥離後、再びポジ型フォトレジスト(AZ1500/クラリアント社製)を用いて引き出し電極形状を形成するためのレジストパターンを形成する。

【0175】

次に、パターニングした前記フォトリソグレイをマスクとしてPt層、Ti層をArを用いてドライエッチングを行い、段局間に形成された段差がギャップとして作用するように引き出し電極2を形成する。

## 【0176】

この工程以降は、第1実施例とほぼ同一の工程である。

## 【0177】

ただし、本実施例では、繊維状カーボンの成長用触媒材料としてNiを用いた。このとき、レジストパターンを導電層5d上に形成して、直進性のよい抵抗加熱蒸着でNi粒子を約5nmの厚さに形成し、その後酸化処理を350℃で30分行うとよい。

## 【0178】

本実施例では、基板1dに段差を設けて両電極に高低差をつけた構成にしたので、より微細なギャップを作ることが可能となり、約6V程度から電子放出させることが出来るようになった。

## 【0179】

また陰極材料4dの高さ（膜厚）が厚いことに起因して、膜の上部からだけでなく中間位置から電子が出ることで、引き出し電極2dに電子が衝突し、効率の低下や、ビーム径の増大を防ぐことが出来た。

## 【0180】

## （第5実施例）

本発明の実施の形態に係る電子放出素子を複数配列して構成される画像形成装置について、図8、9、10を用いて説明する。図8において、81は電子源基体、82はX方向配線、83はY方向配線である。84は電子放出素子、85は結線である。

## 【0181】

電子放出素子84を複数配置したことに伴い素子の容量が増大すると、図8に示すマトリクス配線においては、パルス幅変調に伴う短いパルスを加えても容量成分により波形がなまり、期待した階調が取れないなどの問題が生じる。このため本実施例では電子放出部のすぐ脇に層間絶縁層を配し、電子放出部以外での容

量性分の増加を低減する構造を採用した。

【0182】

図8において、X方向配線82は $D \times 1$ ,  $D \times 2$ ,  $\dots$ ,  $D \times m$ のm本の配線からなり、蒸着等にて形成された厚さ約 $1 \mu m$ 、幅 $300 \mu m$ のアルミニウム系配線材料で構成されている。配線の材料、膜厚、巾は適宜設計される。

【0183】

Y方向配線83は厚さ $0.5 \mu m$ 、幅 $100 \mu m$ の $Dy1$ ,  $Dy2$ ,  $\dots$ ,  $Dyn$ のn本の配線よりなり、X方向配線82と同様に形成される。

【0184】

これらm本のX方向配線82とn本のY方向配線83との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している（m, nは共に正の整数）。

【0185】

不図示の層間絶縁層は、スパッタ法等を用いて厚さ約 $0.8 \mu m$ に形成した $SiO_2$ からなり、X方向配線82を形成した電子源基体81の全面あるいは一部に所定の形状で形成され、特に、X方向配線82とY方向配線83の交差部の電位差に耐え得るように膜厚を決定する。本実施例では1素子当たりの素子容量が $1 pF$ 以下、素子耐圧が $30 V$ になるように層間絶縁層の厚さを決定した。

【0186】

X方向配線82とY方向配線83はそれぞれ外部端子として引き出されている。

【0187】

電子放出素子84を構成する一対の電極（不図示）は、m本のX方向配線82とn本のY方向配線83と導電性金属等からなる結線85によって電氣的に接続されている。

【0188】

X方向配線82には、X方向に配列した電子放出素子84の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線83には、Y方向に配列した電子放出素子84の各列を入力信号に応じて変調

するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

#### 【0189】

本実施例においてはY方向配線83は高電位、X方向配線82は低電位になるように接続した。このように接続することで、ビームの収束効果が得られた。

#### 【0190】

上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

#### 【0191】

このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図9を用いて説明する。

#### 【0192】

図9は、ガラス基板材料としてソーダライムガラスを用いた画像形成装置の表示パネルの概略斜視図である。

#### 【0193】

図9において、81は電子放出素子を複数配した電子源基体、91は電子源基体81を固定したリアプレート、96はガラス基体93の内面に蛍光膜94とメタルバック95等が形成されたフェースプレートである。92は、支持枠であり該支持枠92には、リアプレート91、フェースプレート96がフリットガラス等を用いて接続されている。97は外囲器であり、真空中で、450℃の温度範囲で10分焼成することで、封着して構成される。

#### 【0194】

外囲器97は、上述のごとく、フェースプレート96、支持枠92、リアプレート91で構成される。そして、フェースプレート96とリアプレート91の間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器97を構成した。

#### 【0195】

メタルバック95は、蛍光膜94作製後、蛍光膜94の内面側表面の平滑化処

理（通常、「フィルミング」と呼ばれる。）を行い、その後A 1を真空蒸着等を用いて堆積させることで作られた。

【 0 1 9 6 】

フェースプレート9 6には、更に蛍光膜9 4の導電性を高めるため、蛍光膜9 4の外面側に透明電極（不図示）を設けた。

【 0 1 9 7 】

前述の封着を行う際には、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させる必要があり、十分な位置合わせが不可欠となる。

【 0 1 9 8 】

本実施例では電子源からの電子放出はゲート電極側に出射されるので、1 0 K Vのアノード電圧、アノード間距離2 m mの時は、2 0 0  $\mu$  mだけゲート側に偏移させて蛍光体を配置した。

【 0 1 9 9 】

図1 0は本実施例の画像形成装置の回路構成を示す模式図である。

【 0 2 0 0 】

走査回路1 0 2は、内部にM個のスイッチング素子（図中、S 1～S mで模式的に示している。）を備えたものである。各スイッチング素子は、直流電圧源V xの出力電圧もしくは0 V（グラウンドレベル）のいずれか一方を選択し、表示パネル1 0 1の端子D o x 1～D o x mと電氣的に接続される。

【 0 2 0 1 】

S 1～S mの各スイッチング素子は、制御回路1 0 3が出力する制御信号T<sub>SC</sub><sub>AN</sub>に基づいて動作するものであり、例えばF E Tのようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【 0 2 0 2 】

直流電圧源V xは電子放出素子の特性（電子放出しきい値電圧）に基づき、走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するよう設定されている。

【 0 2 0 3 】

制御回路1 0 3は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行なわ

れるように各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路 1 0 3 は、同期信号分離回路 1 0 6 より送られる同期信号  $T_{\text{SYNC}}$  に基づいて、各部に対して  $T_{\text{SCAN}}$ 、 $T_{\text{SFT}}$  および  $T_{\text{MRY}}$  の各制御信号を発生する。

#### 【 0 2 0 4 】

同期信号分離回路 1 0 6 は、外部から入力される N T S C 方式のテレビ信号から同期信号成分と輝度信号成分とを分離するための回路で、一般的な周波数分離（フィルター）回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路 1 0 6 により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上  $T_{\text{SYNC}}$  信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分は便宜上 D A T A 信号と表した。該 D A T A 信号はシフトレジスタ 1 0 4 に入力される。

#### 【 0 2 0 5 】

シフトレジスタ 1 0 4 は、時系列的にシリアルに入力される前記 D A T A 信号を、画像の 1 ライン毎にシリアル／パラレル変換するためのもので、前記制御回路 1 0 3 より送られる制御信号  $T_{\text{SFT}}$  に基づいて動作する（すなわち、制御信号  $T_{\text{SFT}}$  はシフトレジスタ 1 0 4 のシフトクロックであるということもできる。）。シリアル／パラレル変換された画像 1 ライン分（電子放出素子 N 素子分の駆動データに相当）のデータは、 $I d 1 \sim I d n$  の N 個の並列信号として前記シフトレジスタ 1 0 4 より出力される。

#### 【 0 2 0 6 】

ラインメモリ 1 0 5 は、画像 1 ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶するための記憶装置であり、制御回路 1 0 3 より送られる制御信号  $T_{\text{MRY}}$  に従って適宜  $I d 1 \sim I d n$  の内容を記憶する。記憶された内容は、 $I d' 1 \sim I d' n$  として出力され、変調信号発生器 1 0 7 に入力される。

#### 【 0 2 0 7 】

変調信号発生器 1 0 7 は、画像データ  $I d' 1 \sim I d' n$  の各々に応じて電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子  $D o y 1 \sim D o y n$  を通じて表示パネル 1 0 1 内の電子放出素子に印加される。

#### 【 0 2 0 8 】

前述したように、本発明の実施の形態に係る電子放出素子は放出電流  $I_e$  に対して以下の基本特性を有している。

## 【 0 2 0 9 】

すなわち、電子放出には明確なしきい値電圧  $V_{th}$  があり、 $V_{th}$  以上の電圧を印加された時のみ電子放出が生じる。電子放出しきい値以上の電圧に対しては、素子への印加電圧の変化に応じて放出電流も変化する。

## 【 0 2 1 0 】

このことから、本素子にパルス状の電圧を印加する場合、例えば電子放出しきい値以下の電圧を印加しても電子放出は生じないが、電子放出しきい値以上の電圧を印加する場合には電子ビームが出力される。

## 【 0 2 1 1 】

その際、パルスの波高値  $V_m$  を変化させる事により出力電子ビームの強度を制御することが可能である。また、パルスの幅  $P_w$  を変化させることにより出力される電子ビームの電荷の総量を制御する事が可能である。

## 【 0 2 1 2 】

従って、入力信号に応じて、電子放出素子を変調する方式としては、電圧変調方式、パルス幅変調方式等が採用できる。

## 【 0 2 1 3 】

電圧変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器 1 0 7 として、一定長さの電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜パルスの波高値を変調するような電圧変調方式の回路を用いることができる。

## 【 0 2 1 4 】

また、パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器 1 0 7 として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

## 【 0 2 1 5 】

シフトレジスタ 1 0 4 やラインメモリ 1 0 5 は、デジタル信号式を用いた。

## 【 0 2 1 6 】

本実施例では、変調信号発生器 1 0 7 には、例えば D / A 変換回路を用い、必



要に応じて増幅回路などを付加する。パルス幅変調方式の場合、変調信号発生器 1 0 7 には、例えば高速の発振器および発振器の出力する波数を計数する計数器（カウンタ）及び計数器の出力値と前記メモリの出力値を比較する比較器（コンパレータ）を組み合わせた回路を用いた。

【 0 2 1 7 】

ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明を適用可能な画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、NTSC方式を挙げたが入力信号はこれに限られるものではなく、PAL、SECAM方式など他、これよりも多数の走査線からなるTV信号（例えば、MUSE方式をはじめとする高品位TV）方式をも採用できる。

【 0 2 1 8 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、繊維状カーボンの成長選択性を有する導電層を設けたので、繊維状カーボンを所定の位置に高密度で成長させ安定した電氣的接合を確保でき、素子容量および駆動電圧の低減と電子放出効率の向上を図るとともに、高精細なビームを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 実施例に係る電子放出素子の概略構成図である。

【図 2】

本発明の第 2 実施例に係る電子放出素子の概略構成図である。

【図 3】

本発明の第 3 実施例に係る電子放出素子の概略構成図である。

【図 4】

本発明の第 4 実施例に係る電子放出素子の概略構成図である。

【図 5】

本発明の第 1 実施例に係る電子放出素子の製造工程を示す図である。

【図 6】

本発明の実施例に係る電子放出素子を動作させるときの模式図である。

【図 7】

本発明の実施例に係る電子放出素子の動作特性を示す模式図である。

【図 8】

本発明の実施例に係る電子源の単純マトリクス回路の概略構成図である。

【図 9】

本発明の実施例に係る画像形成装置の表示パネルの概略構成図である。

【図 1 0】

本発明の実施例に係る画像形成装置の回路構成の概略構成図である。

【図 1 1】

カーボンナノチューブの構造を示す模式図である。

【図 1 2】

グラファイトナノファイバーの構造を示す模式図である。

【図 1 3】

縦型 F E の従来例の概略斜視図である。

【図 1 4】

横型 F E の従来例の概略斜視図である。

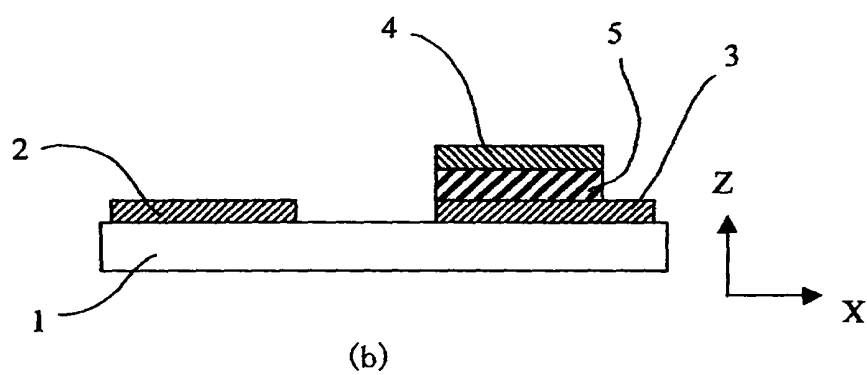
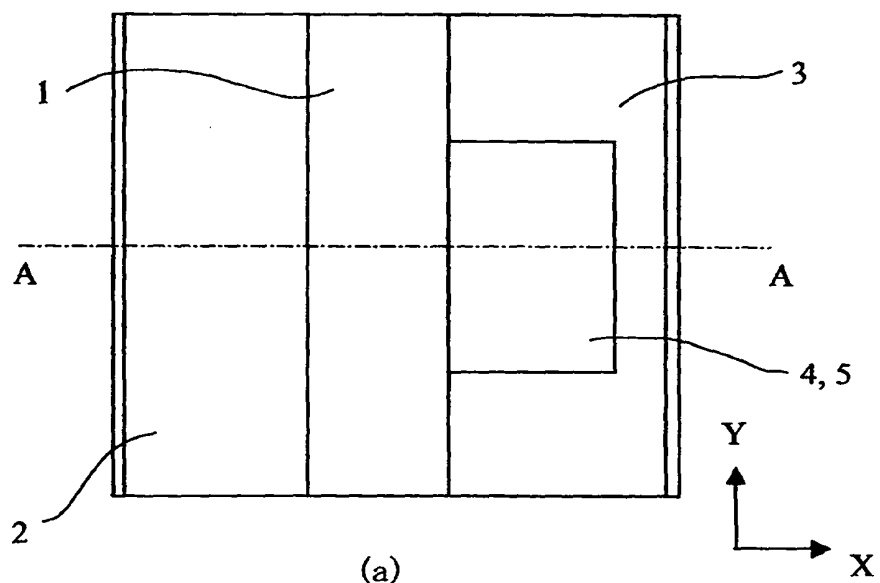
【符号の説明】

- 1, 1 d 基板
- 2, 2 d 引き出し電極（第 2 電極）
- 3, 3 b, 3 d 陰極電極（第 1 電極）
- 4, 4 c, 4 d 陰極材料（繊維状カーボン）
- 5, 5 c, 5 d 導電層
- 6 0 真空装置
- 6 1 アノード
- 6 5 真空排気装置
- 8 1 電子源基体
- 8 2 X 方向配線
- 8 3 Y 方向配線
- 8 4 電子放出素子

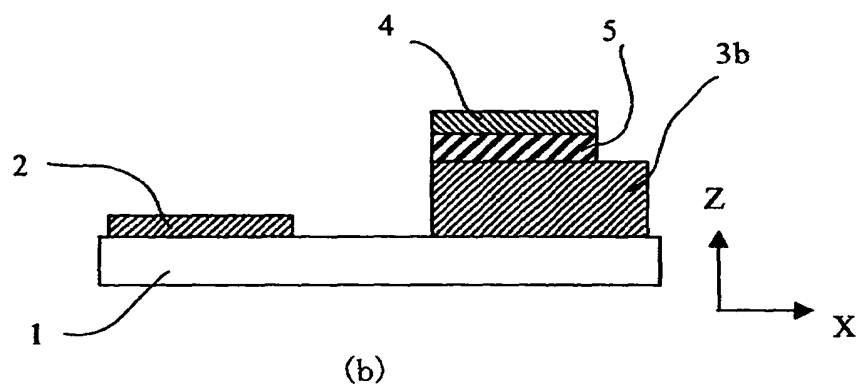
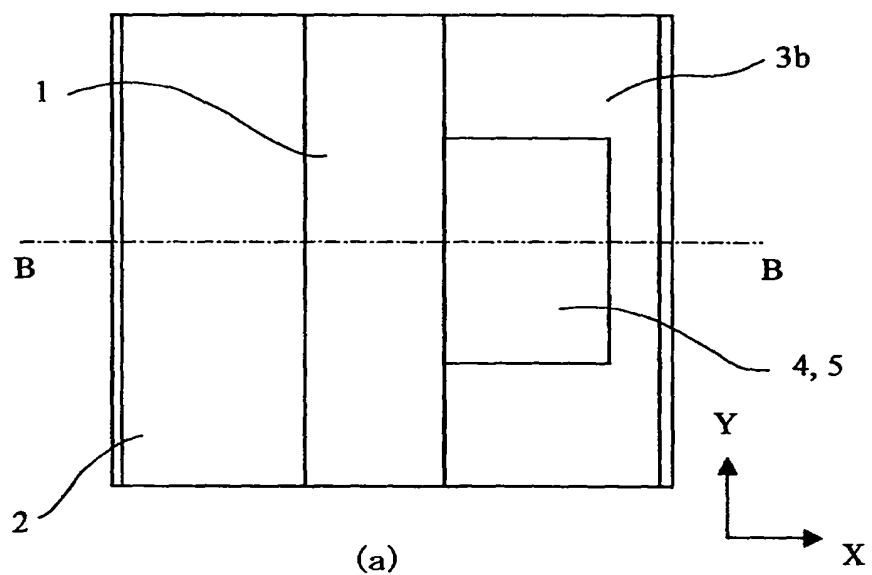
- 8 5 結線
- 9 1 リアプレート
- 9 2 支持枠
- 9 3 ガラス基体
- 9 4 蛍光膜
- 9 5 メタルバック
- 9 6 フェースプレート
- 9 7 外囲器
- 1 0 1 表示パネル
- 1 0 2 走査回路
- 1 0 3 制御回路
- 1 0 4 シフトレジスタ
- 1 0 5 ラインメモリ
- 1 0 6 同期信号分離回路
- 1 0 7 変調信号発生器

【書類名】 図面

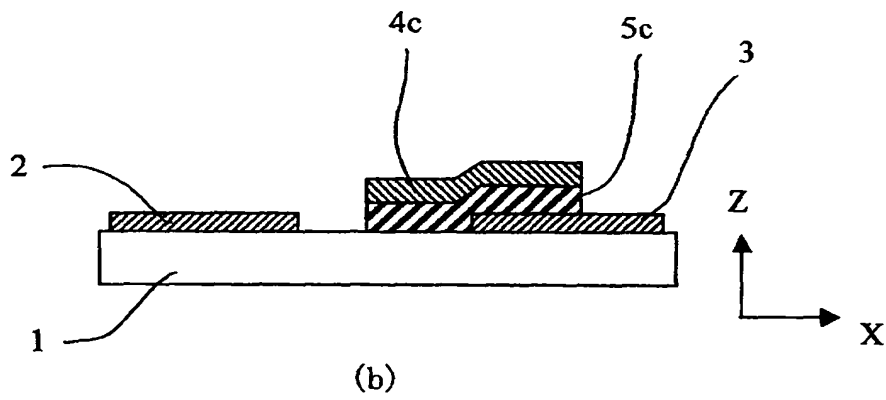
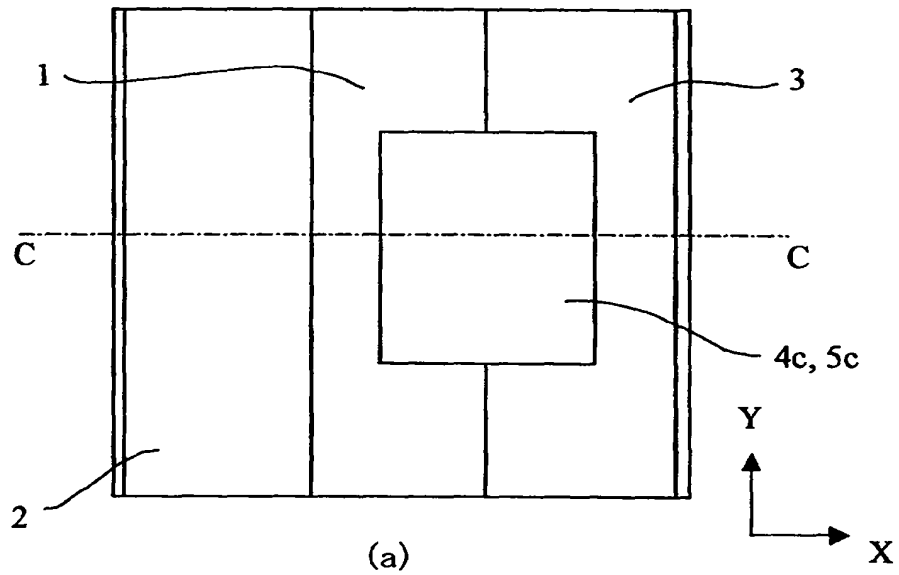
【図1】



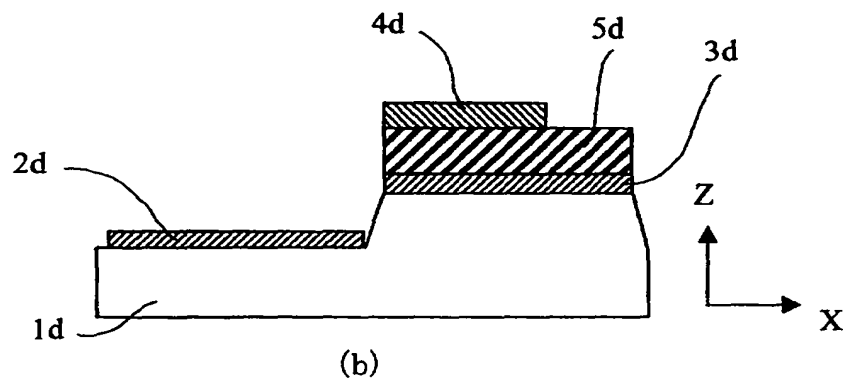
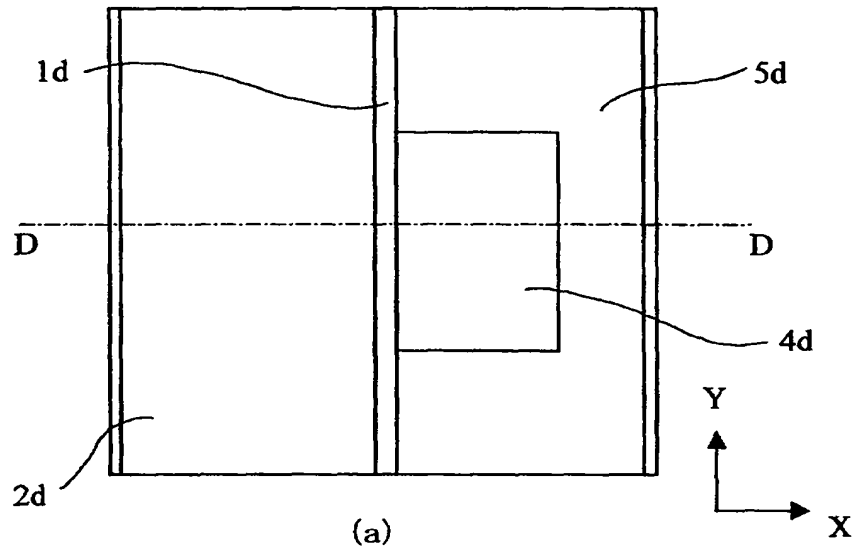
【図2】



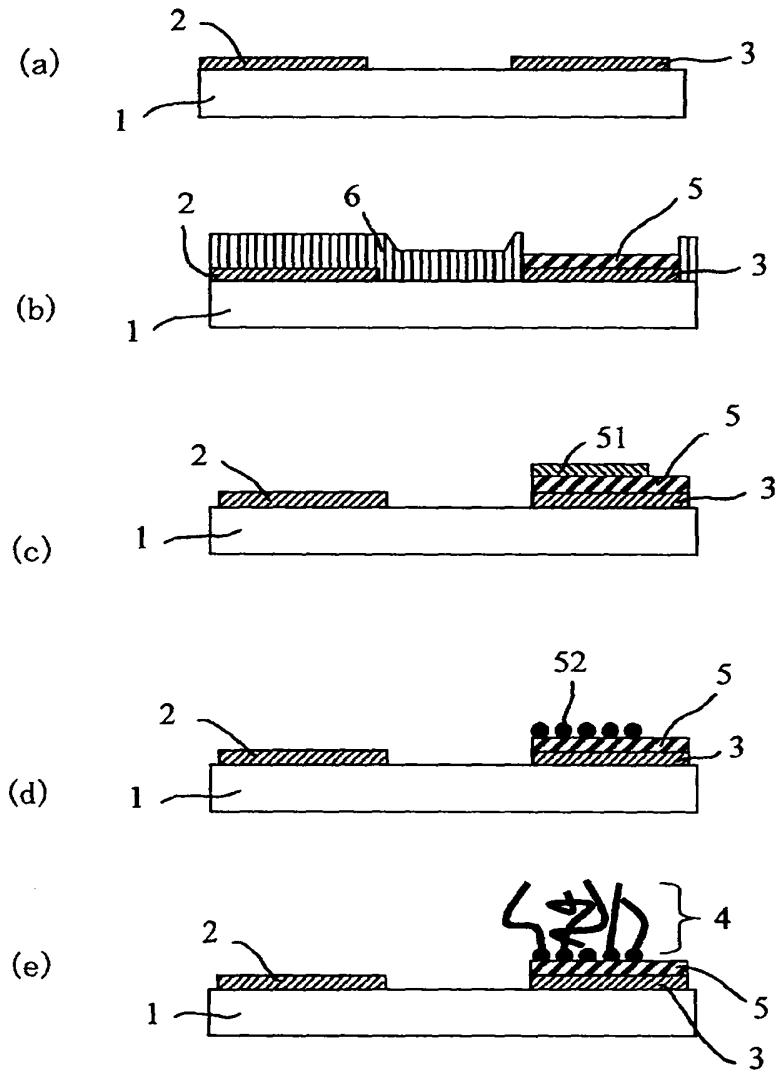
【図 3】



【図 4】

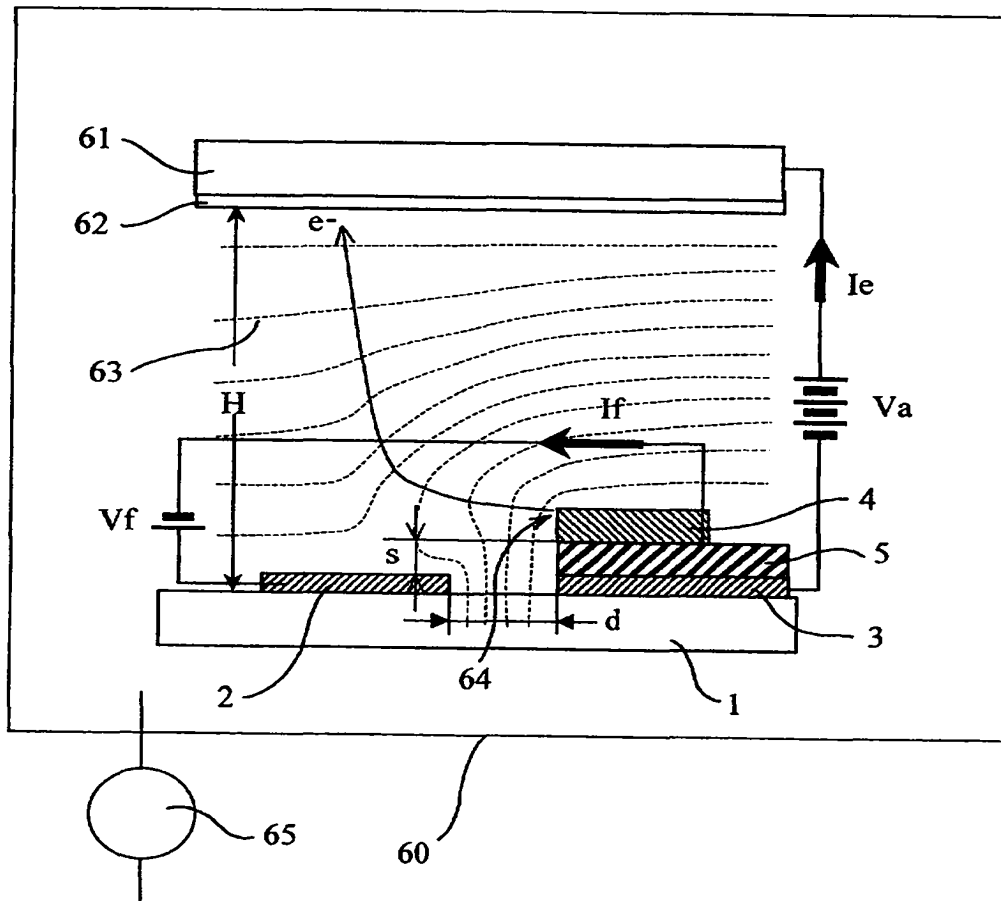


【図5】

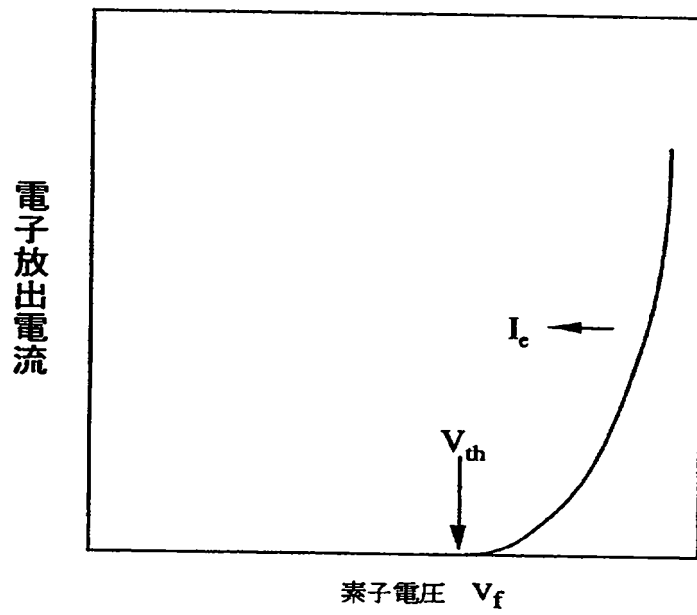




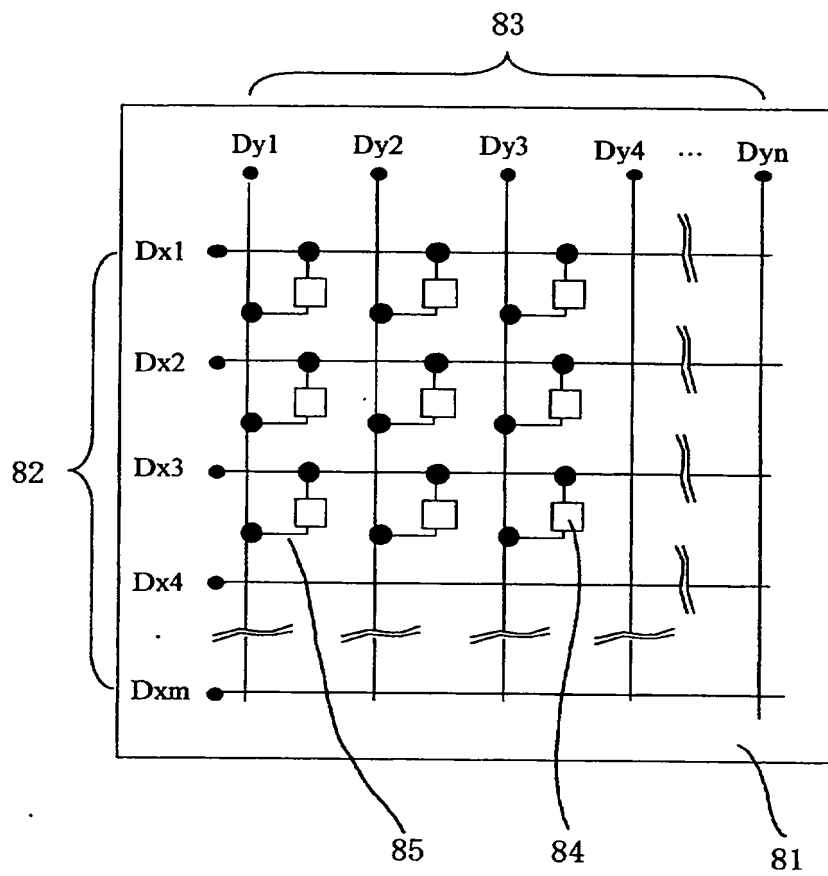
【図6】



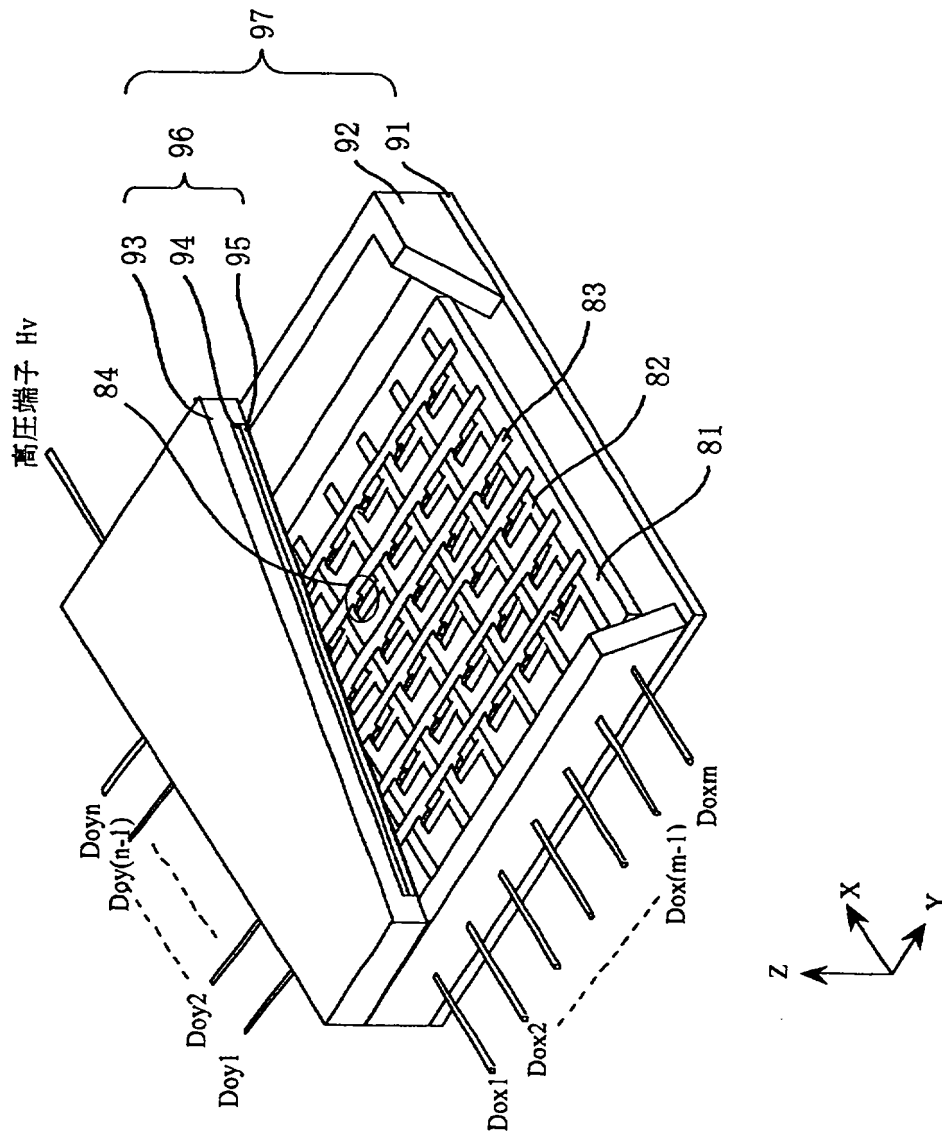
【図 7】



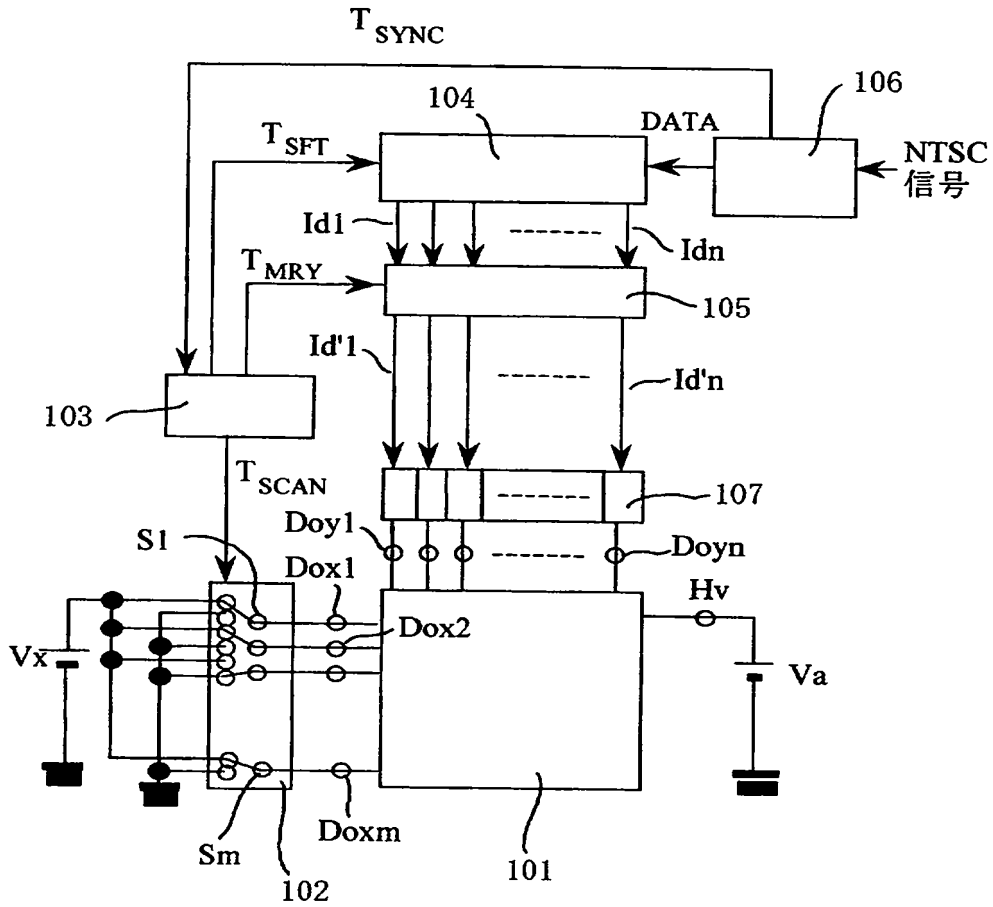
【図 8】



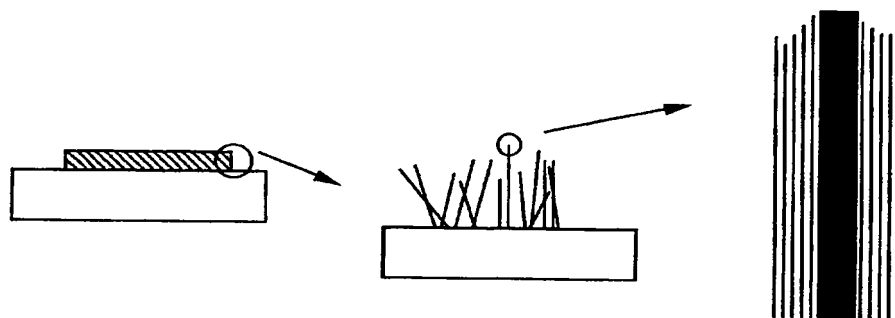
【図 9】



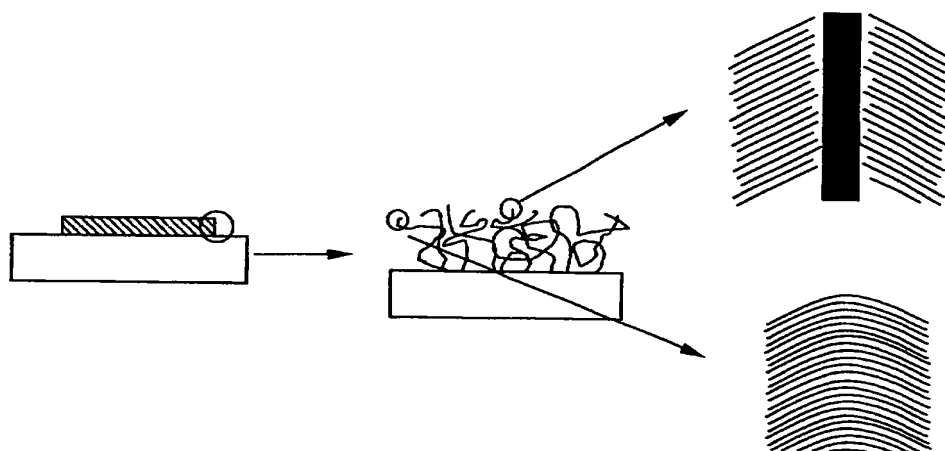
【図 1 0】



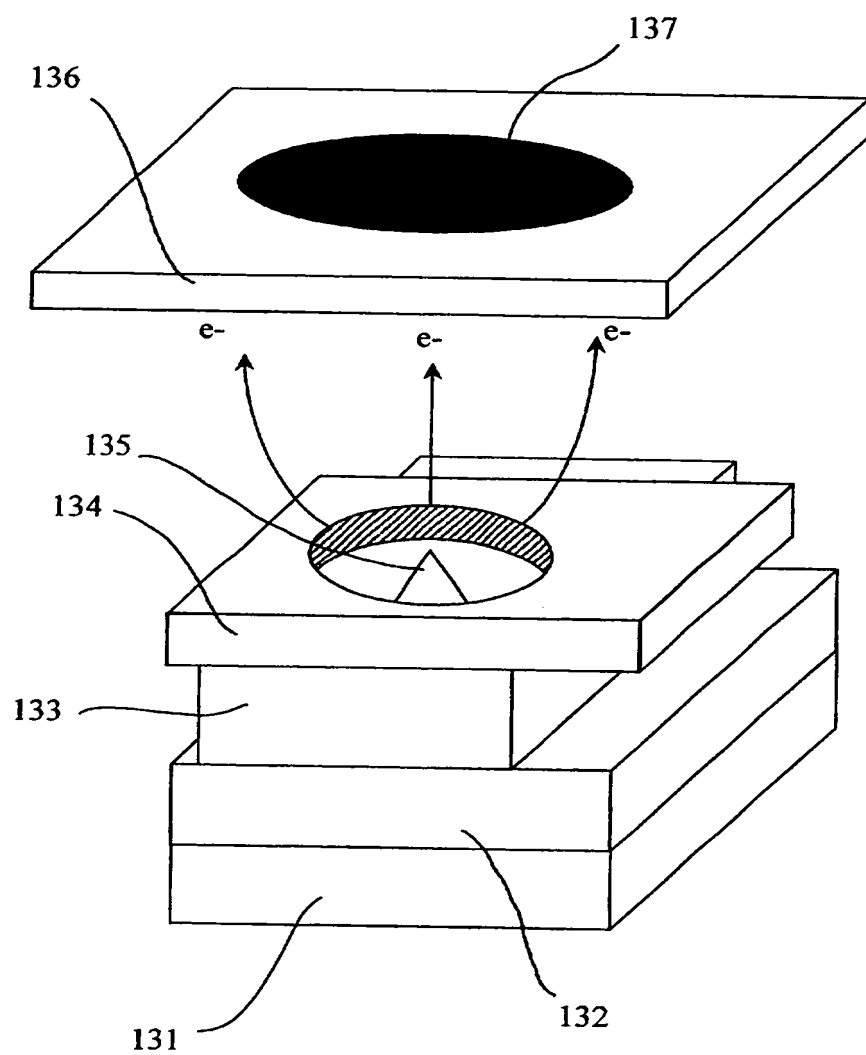
【図 1 1】



【図 1 2】

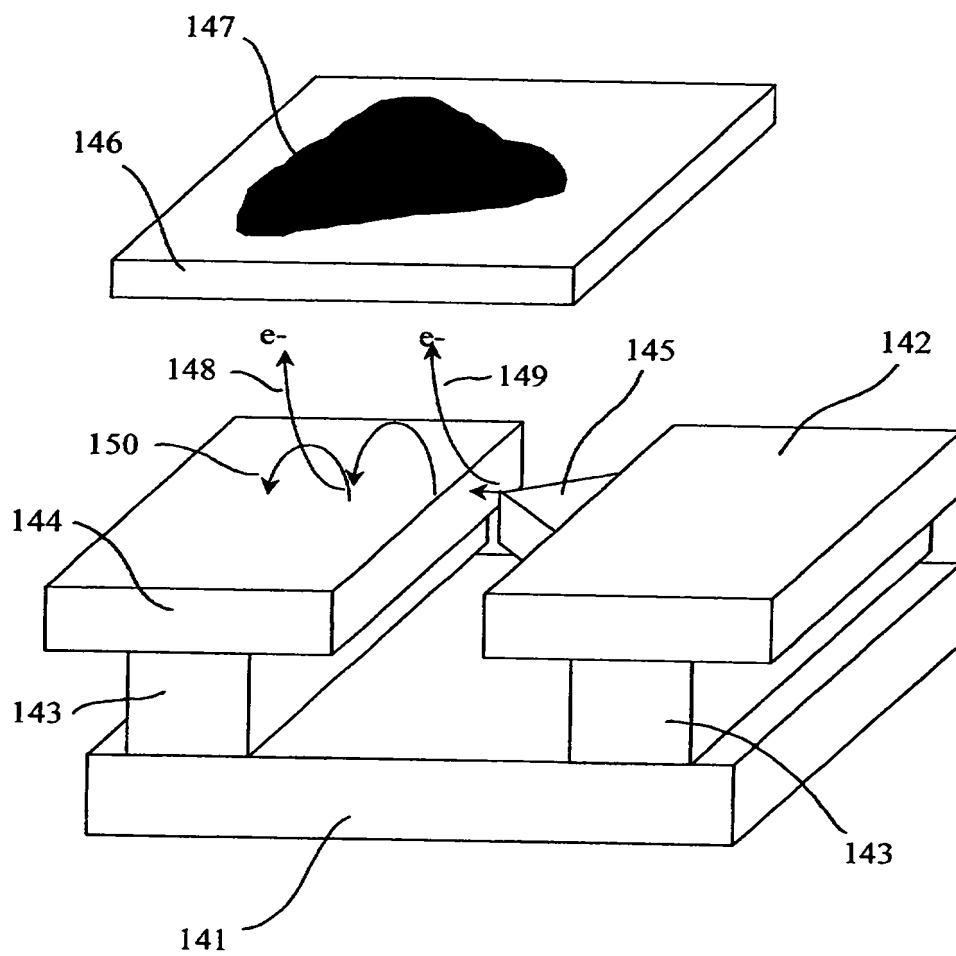


【図 1 3】





【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 素子容量および駆動電圧の低減と電子放出効率の向上を図るとともに、高精細なビームを得ることができる電子放出素子および電子源および画像形成装置および電子放出素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 絶縁性の基板 1 上に引き出し電極 2 と陰極電極 3 を設け、陰極電極 3 上に繊維状カーボンの成長選択性を有する導電層 5 を形成し、導電層 5 上に形成した触媒粒子を介して繊維状カーボンを成長させる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社

CFO 15726 VS /...  
09/9/1595  
G402879

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

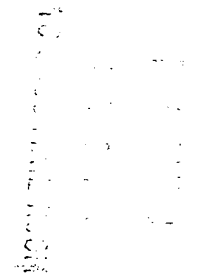
Date of Application: 2001年 8月24日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-254637

出 願 人

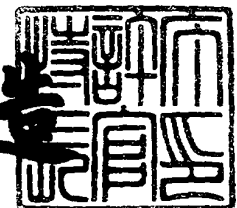
Applicant(s): キヤノン株式会社



2001年 9月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3085914

【書類名】 特許願

【整理番号】 4520134

【提出日】 平成13年 8月24日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01J 1/30  
H01J 31/12  
H01J 9/00

【発明の名称】 電子放出素子、電子源および画像形成装置、並びに電子  
放出素子の製造方法

【請求項の数】 35

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会  
社 内

【氏名】 塚本 健夫

【特許出願人】  
【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】  
【識別番号】 100085006

【弁理士】  
【氏名又は名称】 世良 和信

【電話番号】 03-5643-1611

【選任した代理人】  
【識別番号】 100100549

【弁理士】  
【氏名又は名称】 川口 嘉之

【選任した代理人】  
【識別番号】 100106622

【弁理士】

【氏名又は名称】 和久田 純一

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-265824

【出願日】 平成12年 9月 1日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066073

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0011612

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子放出素子、電子源および画像形成装置、並びに電子放出素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素を主成分とするファイバーと、

Ti, Zr, Nb もしくは Al の中から選択された材料の酸化物からなる層、または Ti, Zr もしくは Nb の中から選択された材料の酸化物半導体からなる層と、を備え、

前記炭素を主成分とするファイバーは、前記層上に配置されており、且つ、その一部に Pd を有することを特徴とする電子放出素子。

【請求項 2】

前記 Pd は、前記層に前記炭素を主成分とするファイバーが接する位置に配置されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の電子放出素子。

【請求項 3】

前記 Pd は、前記炭素を主成分とするファイバーの先端あるいは前記炭素を主成分とするファイバーの中間に配置されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の電子放出素子。

【請求項 4】

前記炭素を主成分とするファイバーは、前記層上に配置された Pd 粒子を介して成長されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 5】

前記炭素を主成分とするファイバーは、グラフェンを有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 6】

前記炭素を主成分とするファイバーは、積層された複数のグラフェンを有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 7】

前記複数のグラフェンは、前記炭素を主成分とするファイバーの軸方向に積層されてなることを特徴とする請求項 6 に記載の電子放出素子。

【請求項 8】

前記炭素を主成分とするファイバーは、グラファイトナノファイバー、カーボンナノチューブもしくはアモルファスカーボン、またはこれらのうち 2 種類以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 9】

基板の表面上に設けた第 1 電極と、

前記第 1 電極と間隙を挟んで前記基板の表面上に設けた第 2 電極と、

前記第 1 電極よりも高い電位を前記第 2 電極に印加する手段と、

をさらに有し、

前記層の少なくとも一部分を前記第 1 電極上に配置したことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 10】

前記第 1 電極の厚みを、前記第 2 電極の厚みよりも厚くしたことを特徴とする請求項 9 に記載の電子放出素子。

【請求項 11】

前記炭素を主成分とするファイバーが、前記第 2 電極よりも前記基板表面から離れて位置することを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の電子放出素子。

【請求項 12】

前記第 1 電極を設ける位置が前記第 2 電極を設ける位置より高くなるように、前記基板表面に段差を設けたことを特徴とする請求項 9 乃至 11 の何れかに記載の電子放出素子。

【請求項 13】

複数の電子放出素子からなる電子源であって、前記電子放出素子が、請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子であることを特徴とする電子源。

【請求項 14】



請求項 1 3 に記載の電子源と、該電子源から放出された電子が衝突するアノードと、を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 1 5】

前記アノードは蛍光体を有することを特徴とする請求項 1 4 に記載の画像形成装置。

【請求項 1 6】

基体表面に間隔を置いて配置された第 1 および第 2 の電極と、  
該第 1 の電極と電氣的に接続した炭素を主成分とする複数のファイバーと、  
前記第 1 の電極よりも高い電位を前記第 2 の電極に印加する手段と、を備え、  
前記炭素を主成分とする複数のファイバーの先端の前記基体表面からの高さが、  
前記第 2 の電極表面の前記基体表面からの高さよりも高い位置に配置されており、且つ、

前記第 1 の電極と前記炭素を主成分とする複数のファイバーとの間に、T i ,  
Z r , N b もしくは A l の中から選択された材料の酸化物からなる層、または T i ,  
Z r , N b の中から選択された材料の酸化物半導体からなる層が配置されていることを特徴とする電子放出素子。

【請求項 1 7】

前記層と前記炭素を主成分とする複数のファイバーとが、触媒材料を介して接続してなることを特徴とする請求項 1 6 に記載の電子放出素子。

【請求項 1 8】

前記触媒材料は、P d , N i , F e , C o またはこれらの合金の中から選択された材料であることを特徴とする請求項 1 7 に記載の電子放出素子。

【請求項 1 9】

前記第 1 の電極の厚みを、前記第 2 の電極の厚みよりも厚くしたことを特徴とする請求項 1 6 乃至 1 8 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 2 0】

複数の電子放出素子からなる電子源であって、前記電子放出素子が、請求項 1 6 乃至 1 9 のいずれかに記載の電子放出素子であることを特徴とする電子源。

【請求項 2 1】

請求項 2 0 に記載の電子源と、該電子源から放出された電子を受けて画像を形成する画像形成部材とを有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 2 2】

炭素を主成分とするファイバーと、

T i , Z r , N b もしくは A l の中から選択された材料の酸化物からなる層、または T i , Z r もしくは N b の中から選択された材料の酸化物半導体からなる層と、を備え、

前記炭素を主成分とするファイバーは、前記層上に配置されており、且つ、積層された複数のグラフェンを有することを特徴とする電子放出素子。

【請求項 2 3】

前記複数のグラフェンは、前記炭素を主成分とするファイバーの軸方向に積層されてなることを特徴とする請求項 2 2 に記載の電子放出素子。

【請求項 2 4】

前記炭素を主成分とするファイバーは、前記層上に配置した P d 粒子を介して成長したものであることを特徴とする請求項 2 2 または 2 3 に記載の電子放出素子。

【請求項 2 5】

前記炭素を主成分とするファイバーは、P d を有することを特徴とする請求項 2 2 乃至 2 4 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 2 6】

複数の電子放出素子からなる電子源であって、前記電子放出素子が、請求項 2 2 乃至 2 5 のいずれかに記載の電子放出素子であることを特徴とする電子源。

【請求項 2 7】

請求項 2 6 に記載の電子源と、該電子源から放出された電子を受けて画像を形成する画像形成部材とを有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 2 8】

炭素を主成分とするファイバーを有する電子放出素子の製造方法であって、

基板上に T i , Z r , N b もしくは A l の中から選択された材料の酸化物からなる層、または T i , Z r もしくは N b の中から選択された材料の酸化物半導体

からなる層を配置する工程と、

前記層上にカーボンの成長を促進する触媒粒子を配置する工程と、

前記触媒粒子が配置された前記基板を、炭素化合物を含む雰囲気中で加熱する工程と、を含むことを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項 2 9】

前記炭素化合物が炭化水素ガスであることを特徴とする請求項 2 8 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 0】

前記層は、前記基板上に配置された電極上に形成されることを特徴とする請求項 2 8 または 2 9 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 1】

前記層は、前記基板上に T i , Z r , N b もしくは A l の中から選択された材料からなる導電層を形成し、該導電層の表面を酸化する工程により形成されることを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 0 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 2】

前記導電層の表面を酸化する工程は、前記導電層表面に前記触媒粒子を構成する材料を形成し、該材料を酸化する工程により行われることを特徴とする請求項 3 1 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 3】

前記触媒粒子は、P d , N i , F e , C o またはこれらの合金の中から選択された材料からなる粒子であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 2 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3 4】

複数の電子放出素子からなる電子源の製造方法であって、前記電子放出素子が、請求項 2 8 乃至 3 3 のいずれかに記載の製造方法により製造されることを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項 3 5】

電子源と、画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法であって、前記電

子源が、請求項 3 4 に記載の製造方法により製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子を放出するための電子放出素子、および電子放出素子を具備する電子源、および電子源を用いて応用した画像形成装置に関し、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピューター等の表示装置の他、感光性ドラム等を用いて構成された光プリンターとしての画像形成装置に関する。さらには、電子放出素子の製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、電子放出素子を利用した画像形成装置の開発が進んでいる。

【0 0 0 3】

金属に対し  $10^6 \text{ V/cm}$  以上の強電界をかけて金属表面から電子を放出させる電界放出型（FE 型）電子放出素子が冷電子源の一つとして注目されている。

【0 0 0 4】

FE 型の冷電子源が実用化されれば、薄型の自発光画像表示装置が可能となり、消費電力の低減、軽量化にも貢献する。

【0 0 0 5】

縦型 FE の例としては図 1 3 に示すようにエミッター 1 3 5 が基板 1 3 1 から略鉛直方向に円錐あるいは四角錐の形状を呈すもの、例えば C. A. Spindt, "Physical Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976) 等が開示されたもの（以下スピント型）が知られている。

【0 0 0 6】

一方、横形 FE の構造を図 1 4 に示す。なお、図中、1 4 1 は基板、1 4 2 はエミッター電極、1 4 3 は絶縁層、1 4 4 はゲート電極、1 4 5 はエミッタ、1

4 6 はアノード、1 4 7 はアノードに照射される電子ビームの形状をあらわしている。先端が先鋭化されたエミッター 1 4 5 と、エミッター先端から電子を引き出すゲート電極 1 4 4 とが基板上に平行に配置され、ゲート電極 1 4 4 とエミッター電極 1 4 2 とが配置された基板 1 4 1 の上方にコレクタ（アノード電極） 1 4 6 が構成される（USP 4 7 2 8 8 5 1, USP 4 9 0 4 8 9 5 など参照）。

【 0 0 0 7 】

また、繊維状カーボンを用いた電子放出素子の例としては、特開平 8 - 1 1 5 6 5 2 号公報に示されるように、有機化合物ガスを用いて微細な触媒金属上で熱分解を行い、繊維状カーボンを、微細な間隙に堆積させた構成が開示されている。

【 0 0 0 8 】

カーボンナノチューブに対する導電層としては、特開平 1 1 - 1 9 4 1 3 4 号公報およびヨーロッパ特許 EP 0 9 1 3 5 0 8 A 2 号公報にチタン（Ti），ジルコニウム（Zr），ニオブ（Nb），タンタル（Ta），モリブデン（Mo）の金属層が示されている。また特開平 1 1 - 1 3 9 8 1 5 号公報では導伝性基体として Si が示されている。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

従来の FE 型電子源を用いた画像形成装置では、電子源から蛍光体までの距離 H とアノード電圧 V a と素子の駆動電圧 V f に応じた電子ビームスポット（以下ビーム径と呼ぶ）が得られる。このビーム径はサブミリメートル程度であり、画像形成装置としては十分な解像度を持っているとされていた。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、画像表示装置においては、近年、より高精細な解像度が要求されるようになってきた。

【 0 0 1 1 】

さらに、表示画素数の増大に伴い、駆動時には、電子放出素子の持つ素子容量に起因する消費電力が増大するため、素子容量の低減、駆動電圧の低減と電子放出素子の効率向上が望まれている。

【 0 0 1 2 】

上記のような従来技術の場合には、下記のような問題が生じていた。

【 0 0 1 3 】

前述のスプリント型はゲートが基板と積層されて構成されることで、大きなゲート容量と多数のエミッターとの間に寄生容量が形成されていた。さらに駆動電圧が数十ボルトと高く、その構成上、容量性の消費電力が大きい欠点があった。また、陽極（アノード）でのビーム形状は広がってしまうという問題があった。

【 0 0 1 4 】

前述の横型 F E では、素子の持つ容量を低減できる利点はあるものの、エミッターとゲートとの距離が遠いために駆動に数百ボルトを必要とするため、駆動装置が大きくなる欠点があった。また、陽極（アノード）でのビーム形状は広がってしまうという問題があった。

【 0 0 1 5 】

上記スプリント型および横型の F E 型電子放出素子に対してビーム収束手段を設けることも考えられるが、作製方法の複雑さや、素子面積の増加、電子放出効率の低下等の問題がある。

【 0 0 1 6 】

本発明は上記の課題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、素子容量および駆動電圧の低減と電子放出効率の向上を図るとともに、高精細なビームを得ることができる電子放出素子および電子源および画像形成装置および電子放出素子の製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するためになされた本発明の電子放出素子は、炭素を主成分とするファイバーと、T i , Z r , N b もしくは A l の中から選択された材料の酸化物からなる層、または T i , Z r もしくは N b の中から選択された材料の酸化物半導体からなる層とを有し、前記炭素を主成分とするファイバーが、前記層上に配置されており、そして前記炭素を主成分とするファイバーが、その一部に P d を有することを特徴とするものである。

## 【0018】

また、上記目的を達成するためになされた本発明の電子放出素子は、基体表面に間隔を置いて配置された第1および第2の電極と、該第1の電極と電気的に接続した炭素を主成分とする複数のファイバーと、前記第1の電極よりも高い電位を前記第2の電極に印加する手段とを有しており、前記炭素を主成分とする複数のファイバーの先端の前記基体表面からの高さが、前記第2の電極表面の前記基体表面からの高さよりも高い位置に配置されおり、そして、前記第1の電極と前記炭素を主成分とする複数のファイバーとの間に、Ti、Zr、NbもしくはAlの中から選択された材料の酸化物からなる層、またはTi、Zr、Nbの中から選択された材料の酸化物半導体からなる層が配置されていることを特徴とするものである。

## 【0019】

また、上記目的を達成するためになされた本発明の電子放出素子は、炭素を主成分とするファイバーと、Ti、Zr、NbもしくはAlの中から選択された材料の酸化物からなる層、またはTi、ZrもしくはNbの中から選択された材料の酸化物半導体からなる層とを有しており、前記炭素を主成分とするファイバーは、前記層上に配置されており、そして前記炭素を主成分とするファイバーは、積層された複数のグラフェンを有することを特徴とするものである。

## 【0020】

また、上記目的を達成するためになされた本発明の炭素を主成分とするファイバーを有する電子放出素子の製造方法は、基板上にTi、Zr、NbもしくはAlの中から選択された材料の酸化物からなる層、またはTi、ZrもしくはNbの中から選択された材料の酸化物半導体からなる層を配置する工程と、前記層上にカーボンの成長を促進する触媒粒子を配置する工程と、前記触媒粒子が配置された前記基板を、炭素化合物を含む雰囲気中で加熱する工程とを有することを特徴とする。

## 【0021】

また、本発明は、上記電子放出素子を用いた電子源ならびに画像形成装置にその特徴を有するものである。また、本発明は、上記電子放出素子の製造方法を用

いた電子源ならびに画像形成装置の製造方法にその特徴を有するものである。

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、炭素を主成分とするファイバーを、成長選択性を有する材料を含む層上に設けたことにより、炭素を主成分とするファイバーに安定した電氣的接合を取ることが可能となると共に、簡易なプロセスで特性の優れた電子放出素子を形成することができる。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して、この発明の好適な実施の形態を例示的に詳しく説明する。ただし、この実施の形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対配置などは、特に特定の記載がない限りは、この発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではない。

【 0 0 2 4 】

本発明者は、触媒を用いて微小（数 nm オーダー）な核（触媒粒子）を形成し、熱分解により上記核から成長した繊維状カーボンと、安定な電氣的接合を形成する材料について、検討した。

【 0 0 2 5 】

その結果、繊維状カーボンが触媒を介して成長し、かつ電氣的な結合が得られる材料としては、Ti, Zr, Nb もしくは Al であって、その一部分（繊維状カーボンあるいは触媒と接する界面）が酸化したもの、または Ti, Zr もしくは Nb の酸化物半導体が好適であることを見出した。

【 0 0 2 6 】

そして、また、詳細な検討の結果、Ti, Zr, Nb もしくは Al の中から選ばれた材料の酸化物上に触媒粒子（特には Pd）を配置した部材を用いることで、再現性よく、触媒粒子を配置した位置に繊維状カーボンを生成することができることを見出した。

【 0 0 2 7 】

また同時に、繊維状カーボンが成長しない、もしくは成長が遅い材料は Ta, Cr, Au, Ag, Pt および触媒材料と同一種類の材料であることを見出し



た。

【 0 0 2 8 】

これらの材料に対する繊維状カーボンの成長は、積層構成においても成り立つ。例えば、基板上にCrを全面に形成し、さらにCrの上に酸化チタンの微小領域を形成し、基板全面に酸化パラジウムを被覆した基板を用いると、繊維状カーボンが酸化チタンの上だけに選択成長した。

【 0 0 2 9 】

そこで、上述した、再現性よく、所望の位置に繊維状カーボンを形成する技術を用いた、本発明の繊維状カーボンを用いた電子放出素子、電子源および画像形成装置について以下に、従来例と比較しながら述べる。

【 0 0 3 0 】

一般に、FE素子の動作電圧 $V_f$ は、ポアソン方程式によって導かれるエミッター先端部の電界と、その電界とエミッター部の仕事関数をパラメーターとしてFowler-Nordheimの式と呼ばれる関係式に従って求められる電子放出電流の電流密度によって決定される。

【 0 0 3 1 】

また、電子放出に必要な電界は、エミッター先端とゲート電極間の距離 $d$ が小さいほど、またエミッター先端の半径 $r$ が小さいほど得られる電界が大きくなる。

【 0 0 3 2 】

一方、陽極上で得られる電子ビームにおけるX方向の最大の大きさ $X_d$ （例えば図13における円形ビーム形状137の中心からの最大到達距離）は、単純な計算では、 $\sqrt{(V_f/V_a)}$ に比例する形で表される。

【 0 0 3 3 】

この関係から明らかなように $V_f$ の増大はビーム径の増大を招く。

【 0 0 3 4 】

また、この考察から、 $V_f$ を下げるためには極力距離 $d$ 及び曲率 $r$ を小さくしなければならない。

【 0 0 3 5 】

従来構成のビーム形状について図 1 3, 1 4 を用いて説明する。なお、図中、共通の番号として 1 3 1, 1 4 1 は基板、1 3 2, 1 4 2 はエミッター電極、1 3 3, 1 4 3 は絶縁層、1 3 5, 1 4 5 はエミッタ、1 3 6, 1 4 6 はアノード、1 3 7, 1 4 7 はアノードに照射される電子ビームの形状をあらわしている。

## 【 0 0 3 6 】

前述したスピント型の場合は図 1 3 に示すように、エミッター 1 3 5 とゲート 1 3 4 間に  $V_f$  を印加すると、エミッター 1 3 5 の突起先端の電界が高まり、電子がコーン状のエミッター先端近傍から真空中に取り出される。

## 【 0 0 3 7 】

エミッター 1 3 5 先端の電界は、エミッター 1 3 5 先端の形状に沿うように、ある有限の面積を持って形成されるため、取り出される電子はエミッター 1 3 5 先端の有限の面積から電位に対して、鉛直方向に引き出される。

## 【 0 0 3 8 】

この時、様々な角度を持つ電子が放出されるが、大きな角度成分を持つ電子はゲートの方向に引き出されることになる。円形のゲート 1 3 4 が形成されている場合には、アノード 1 3 6 上に得られる電子分布は、図に示すようにほぼ円形のビーム形状 1 3 7 となる。

## 【 0 0 3 9 】

つまり、得られるビームの形状は引き出すゲートの形状及びエミッターとの距離に密接に関係している。

## 【 0 0 4 0 】

電子の引き出し方向をそろえた横型 FE (図 1 4) の場合には、エミッタ 1 4 5 とゲート 1 4 4 との間に、基板 1 4 1 表面に実質的に平行な非常に強い電界 (横方向電界) が生じ、その結果、エミッター 1 4 5 から放出された電子はゲート 1 4 4 上において、一部の電子 1 4 9 は真空中に取り出され残りの電子はゲート電極 1 4 4 に取り込まれる。

## 【 0 0 4 1 】

この図 1 4 に示す構成の場合には、アノード (アノード電極) 1 4 6 に向かう電界ベクトルの方向に対して、電子放出を行なう電界ベクトル (エミッター 1 4

5 からゲート 1 4 4 に向かう電界) が異なる方位を持つ。そのため、放出された電子がアノード 1 4 6 上で形成する電子分布 (ビームスポット) が大きくなる。

【 0 0 4 2 】

ここで、さらに電子がエミッタ電極 1 4 5 から引き出される電界 (ここでは便宜的に、「横方向電界」と呼び、エミッター形状による電界の増強効果は無視する) とアノードに向かう電界 (ここでは「縦方向電界」と呼ぶ) について考える。

【 0 0 4 3 】

尚、上記「横方向電界」は、図 1 3 および図 1 4 の構成において、「基板 1 3 1 ( 1 4 1 ) の表面と実質的に平行な方向における電界」と言う事も出来る。また、特に図 1 4 の構成においては「ゲート 1 4 4 とエミッタ 1 4 5 とが対向する方向における電界」とも言う事が出来る。

【 0 0 4 4 】

また、上記「縦方向電界」とは、図 1 3 および図 1 4 の構成において、「基板 1 3 1 ( 1 4 1 ) の表面と実質的に垂直な方向における電界」、あるいは「基板 1 3 1 ( 1 4 1 ) とアノード 1 3 6 ( 1 4 6 ) とが対向する方向における電界」と言う事も出来る。

【 0 0 4 5 】

前述したように、エミッター 1 4 5 から放出された電子は最初、横方向電界によって引き出され、ゲート 1 4 4 方向に向かった後に、縦方向電界によって引き上げられアノード 1 4 6 に到達する。

【 0 0 4 6 】

このとき横方向電界と縦方向電界の強度比および電子放出点の相対位置が重要となる。

【 0 0 4 7 】

横方向電界が、縦方向電界と比較して桁が異なる程度に強い場合には、エミッタから取り出された電子のほとんどは、横方向電界によって形成される放射状電位によって次第に軌道を曲げられ、ゲートに向かう軌道をとる。ゲートに衝突した電子の一部は、散乱によって再び放出されるが、放出後、縦方向電界に捉えら

れるまでは、何度も楕円に似た軌道を描いてゲート上を広がりながら、同時に放出される電子の数を減じながら散乱を繰り返す。そして、散乱した電子が、ゲート電位の作る等電位線を越えると（これを「淀み点」と呼ぶことがある）、ここで初めて縦方向電界によって引き上げられるようになる。

【 0 0 4 8 】

横方向電界と縦方向電界が同程度の場合には、取り出された電子は、やはり放射状電位によって軌道が曲げられるものの、電界による束縛がゆるくなり、ゲート 1 4 4 に衝突することなしに縦方向電界に捉えられる電子軌道が出現する。

【 0 0 4 9 】

この横方向電界と縦方向電界が同程度の時、エミッター 1 4 5 からの電子の放出点位置を、ゲート 1 4 4 の属する平面からアノード 1 4 6 の属する平面側に次第に持ち上げる（図 6 参照）と、放出された電子は全くゲート 1 4 4 に衝突せずに、縦方向電界に捉えられる軌道を描くことが可能であることが分かった。

【 0 0 5 0 】

また、この電界比の検討を行った結果、ゲート電極 1 4 4 とエミッタ電極 1 4 5 の先端との間隔を  $d$ 、素子を駆動したときの電位差（ゲート電極とエミッタ電極との電位差）を  $V_1$ 、陽極（アノード）と基板（素子）との距離を  $H$ 、陽極（アノード）と陰極（エミッタ電極）との電位差を  $V_2$  とした時、横方向電界が縦方向電界の 5 0 倍以上大きくなると、取り出された電子がゲートに衝突する軌道が描かれることを見出した。

【 0 0 5 1 】

また、本発明者は、ゲート電極 2 上での散乱を実質的に生じない高さ  $s$ （ゲート電極 2 表面の一部を含み、基板 1 表面と実質的に平行な平面と、電子放出部材 4 の表面を含み、基板 1 表面と実質的に平行な平面との距離で定義される（図 6 参照））が存在することを見出した。上記高さ  $s$  は、縦方向電界と横方向電界との比（縦方向電界強度／横方向電界強度）に依存し、縦－横方向電界比が低いほど、その高さが低く、横方向電界が大きいほど高さが必要である。

【 0 0 5 2 】

実用的な製造上の範囲としては、その高さ  $s$  は 1 0 n m 以上 1 0  $\mu$  m 以下であ

る。

【 0 0 5 3 】

図 1 4 に示した従来の構成では、ゲート 1 4 4 とエミッター（1 4 2， 1 4 5）とが同一平面上に、同じ高さで構成されているだけでなく、横方向電界が縦方向電界と比較して一桁以上強いため、ゲートに衝突することに起因して、真空中に取り出される電子の量が減少する傾向が強かった。

【 0 0 5 4 】

さらに、従来の構成では横方向の電界強度を強めることを目的として、ゲート電極の厚さや幅、および、ゲート、エミッター、アノードの相対位置が決められていたため、アノードに得られる電子分布は広がっていた。

【 0 0 5 5 】

前述したように、アノード 1 4 6 に到達する電子の分布を小さくするには、1）駆動電圧（ $V_f$ ）を下げる、2）電子の引き出し方向を揃える、3）電子の軌道、さらに、ゲートでの散乱がある場合には4）電子の散乱機構（特に弾性散乱）を考慮しなければならない。

【 0 0 5 6 】

そこで、本発明の繊維状カーボンを用いた電子放出素子においては、アノード電極上に照射される電子分布の微細化と、電子放出効率の向上（ゲート電極に吸収される放出電子の低減）との両立を実現するものである。

【 0 0 5 7 】

本発明の電子放出素子の構成について、以下に詳述する。

【 0 0 5 8 】

図 1（a）は本発明の電子放出素子の一例を示す平面模式図である。図 1（b）は図 1（a）の A-A 間断面図である。図 6 は本発明の電子放出素子の上方にアノード電極を配置した本発明の電子放出装置を駆動している時の様子を示す模式断面図である。

【 0 0 5 9 】

図 1、図 6 において 1 は絶縁性の基板、2 は引き出し電極（「ゲート電極」または「第 2 電極」とも言う）、3 は陰極電極（「カソード電極」または「第 1 電

極」とも言う)、4は陰極電極3上に配置された電子放出材料(「電子放出部材」あるいは「エミッター材料」とも言う)、5は繊維状カーボンを選択成長させるための層であり、前述した、Ti, Zr, NbもしくはAlの中から選ばれた材料の酸化物である。電子放出材料4を構成する繊維状カーボンと電極3とは電氣的に接続される。

#### 【0060】

尚、繊維状カーボンを選択成長させるための層5を厚く形成しようとする、層5は酸化物であるので、繊維状カーボンと電極3との電氣的接続性が低下する場合がある。そのため、繊維状カーボンと電極3との電氣的接続を十分確保する場合には、少なくとも、繊維状カーボンを形成するため層5の表面を、Ti, Zr, NbもしくはAlの中から選ばれた材料の酸化物とし、残る部分を金属のままとすればよい。

#### 【0061】

本発明の電子放出装置においては、図1、図6に示したように、電子放出部材4の表面を含み、基板1表面と実質的に平行な平面が、ゲート電極2表面の一部を含み、基板1表面と実質的に平行な平面よりも、基板表面よりも離れた位置に配置される。換言すると、本発明の電子放出装置においては、電子放出部材4の表面の一部を含み、基板1表面に実質的に平行な平面が、引き出し電極2の表面の一部を含み、前記基板表面に実質的に平行な平面と、アノード電極61との間に配置される。この様な構成とすることで、ゲート電極に吸い込まれる電子の低減と、アノード電極上に照射される電子ビームのスポット径の低減とを実現することができる。

#### 【0062】

また、さらには、本発明の電子放出素子においては、ゲート電極2上での散乱を実質的に生じない高さs(ゲート電極2表面の一部を含み、基板1表面と実質的に平行な平面と、電子放出部材4の表面を含み、基板1表面と実質的に平行な平面との距離で定義される)に電子放出部材4が配置される。

#### 【0063】

上記高さsは、縦方向電界と横方向電界の比(縦方向電界強度/横方向電界強

度)に依存し、縦方向電界と横方向電界比が低いほど、その高さが低く、横方向電界が大きいほど高さが必要であるが、実用的な範囲として、高さ  $s$  は  $10\text{ nm}$  以上  $10\text{ }\mu\text{ m}$  以下である。

## 【 0 0 6 4 】

そして、また、本発明の電子放出装置においては、図 6 に示した構成において、陰極電極 3 とゲート電極 2 との間隙の距離を  $d$ 、電子放出素子を駆動したときの電位差 (陰極電極 3 とゲート電極 2 間の電圧) を  $V_f$ 、アノード電極 6 1 と素子が配置された基板 1 表面との距離を  $H$ 、アノード電極 6 1 と陰極電極 3 との電位差を  $V_a$  とした時、駆動時の電界 (横方向電界) :  $E_1 = V_f / d$  は、アノード-カソード間の電界 (縦方向電界) :  $E_2 = V_a / H$  の 1 倍以上 5 0 倍以下に設定される。

## 【 0 0 6 5 】

このようにすることにより、陰極電極 3 側から放出された電子がゲート電極 2 に衝突する割合をほぼ無くすることができる。その結果、放出された電子ビームの広がりが極めて少なく、高効率な、電子放出素子および電子放出装置が得られる。

## 【 0 0 6 6 】

尚、本発明で言う「横方向電界」は、「基板 1 の表面と実質的に平行な方向における電界」と言う事が出来る。あるいは、また、「ゲート電極 2 とカソード電極 3 とが対向する方向における電界」とも言う事が出来る。また、本発明で言う「縦方向電界」とは、「基板 1 の表面と実質的に垂直な方向における電界」、あるいは「基板 1 とアノード電極 6 1 とが対向する方向における電界」と言う事も出来る。

## 【 0 0 6 7 】

絶縁性の基板 1 としては、その表面を十分に洗浄した、石英ガラス、 $\text{Na}$  等の不純物含有量を減少させて  $\text{K}$  などに一部置換したガラス、青板ガラスもしくはシリコン基板等にスパッタ法等により  $\text{SiO}_2$  を積層した積層体、またはアルミナ等のセラミックスの絶縁性基板が挙げられる。

## 【 0 0 6 8 】

引き出し電極 2 および陰極電極 3 は導電性を有しており、蒸着法、スパッタ法等の一般的真空成膜技術またはフォトリソグラフィ技術により形成される。素子電極の材料は、例えば、炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物、金属のホウ化物、半導体、半導体の金属化合物から適宜選択され、好ましくは炭素、金属、金属の窒化物または金属の炭化物の耐熱性材料が望ましい。素子電極の厚さは数十 nm から数十  $\mu$  m の範囲で設定される。

## 【 0 0 6 9 】

なお、この電極の厚さが薄いために電位降下などが心配される時、あるいはマトリクス配列でこの素子を用いる場合は、必要に応じて低抵抗の配線用金属材料を用いてもよい。ただし、電子放出に関与しない部分に限られる。

## 【 0 0 7 0 】

また、ここでは、陰極電極 3 と、繊維状カーボンを選択成長させるための層 5 とを別部材で形成した例を示したが、例えば、Ti, Zr, Nb もしくは Al の中から選ばれた材料の電極で陰極電極 3 を構成し、その表面を酸化することで繊維状カーボンを選択成長させるための層 5 を構成する場合もある。

## 【 0 0 7 1 】

本発明の電子放出素子においては、エミッター（電子放出部材）4 として、繊維状カーボンから構成される。尚、本発明における「繊維状カーボン」とは、「炭素を主成分とする柱状物質」あるいは、「炭素を主成分とする線状物質」ということもできる。また、「繊維状カーボン」とは、「炭素を主成分とするファイバー」ということもできる。そして、また、本発明における「繊維状カーボン」とは、より具体的には、カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー、アモルファスカーボンファイバーを含む。そして、中でも、グラファイトナノファイバーが電子放出部材 4 として最も好ましい。

## 【 0 0 7 2 】

引き出し電極 2 と陰極電極 3 の間隔および駆動電圧については、前述したとおり、用いる陰極材料の電子放出電界（横方向電界）と画像形成に必要な縦方向電界との電界を比較した時に、電子放出電界が縦方向電界よりも 1 倍から 50 倍程度の値になるように設計することが好ましい。



## 【 0 0 7 3 】

陽極（アノード電極）上に蛍光体などの発光体を配置する場合は、必要な縦方向電界は  $10^{-1} \text{V} / \mu\text{m}$  以上  $10 \text{V} / \mu\text{m}$  以下の範囲が好ましい。例えば、陽極（アノード電極）と陰極電極との間隔を  $2 \text{mm}$  とし、その間隔に  $10 \text{kV}$  を印加する場合、この時の縦方向電界は  $5 \text{V} / \mu\text{m}$  となる。この場合、用いるべきエミッター材料（電子放出部材）4 の電子放出電界は  $5 \text{V} / \mu\text{m}$  よりも大きな電子放出電界を持つ材料であり、選択した電子放出電界に相当するように、その間隔と、駆動電圧を決めればよい。

## 【 0 0 7 4 】

このような数  $\text{V} / \mu\text{m}$  の閾値電界を持つ材料として、上述の繊維状カーボンが好適となる。

## 【 0 0 7 5 】

図 1 1，図 1 2 に本発明に好適な繊維状カーボンの形態の一例を示す。各図では一番左側に光学顕微鏡レベル（ $\sim 1000$  倍）で見える形態、中央は走査電子顕微鏡（SEM）レベル（ $\sim 3$  万倍）で見える形態、右側は透過電子顕微鏡（TEM）レベル（ $\sim 100$  万倍）で見えるカーボンの形態を模式的に示している。

## 【 0 0 7 6 】

図 1 1 に示すようにグラフェンが円筒形状（円筒形が多重構造になっているものはマルチウォールナノチューブと呼ばれる）の形態をとるものはカーボンナノチューブと呼ばれ、特にチューブ先端を開放させた構造の時に、最もその閾値が下がる。

## 【 0 0 7 7 】

あるいは、比較的低温で生成される繊維状カーボンを図 1 2 に示す。この形態の繊維状カーボンは、グラフェンの積層体（このため「グラファイトナノファイバー」と呼ばれることがあるが、温度によりアモルファス構造の割合が増加する）で構成されている。より具体的には、グラファイトナノファイバーは、その長手方向（ファイバーの軸方向）にグラフェンが積層されたファイバー状の物質を指す。換言すると、図 1 2 に示す様に、グラフェンがファイバーの軸に対して非平行に配置されたファイバー状の物質である。

## 【 0 0 7 8 】

一方のカーボンナノチューブは、その長手方向（ファイバーの軸方向）を囲むよう（円筒形状）にグラフェンが配置されているファイバー状の物質である。換言すると、グラフェンがファイバーの軸に対して実質的に平行に配置されるファイバー状の物質である。

## 【 0 0 7 9 】

尚、グラファイトの1枚面を「グラフェン」あるいは「グラフェンシート」と呼ぶ。より具体的には、グラファイトは、炭素原子が  $sp^2$  混成により共有結合でできた正六角形を敷き詰める様に配置された炭素平面が、 $3.354 \text{ \AA}$  ( $0.3354 \text{ nm}$ ) の距離を保って積層してできたものである。この一枚一枚の炭素平面を「グラフェン」あるいは「グラフェンシート」と呼ぶ。

## 【 0 0 8 0 】

いずれの繊維状カーボンも電子放出の閾値が  $1 \sim 10 \text{ V} / \mu\text{m}$  程度であり、本発明のエミッター（電子放出部材）4 の材料として非常に好適である。

## 【 0 0 8 1 】

特に、グラファイトナノファイバーを用いた電子放出素子では、図1などに示した本発明の素子構造に限らず、低電界で電子放出を起こすことができ、大きな放出電流を得ることができ、簡易に製造ができ、安定な電子放出特性をもつ電子放出素子を得ることが出来る。例えば、グラファイトナノファイバーをエミッタとし、このエミッタからの電子放出を制御する電極を用意することで電子放出素子とすることができ、さらに、グラファイトナノファイバーから放出された電子の照射により発光する発光体を用いればランプなどの発光装置を形成することができる。また、さらには、上記グラファイトナノファイバーを用いた電子放出素子を複数配列すると共に、蛍光体などの発光体を有するアノード電極を用意することでディスプレイなどの画像表示装置をも構成することができる。グラファイトナノファイバーを用いた電子放出装置や発光装置や画像表示装置においては、内部を従来の電子放出素子のように超高真空に保持しなくても安定な電子放出をすることができ、また、低電界で高い電子放出量を確保できるため、信頼性の高い装置を非常に簡易に製造することができる。

【 0 0 8 2 】

上記した繊維状カーボンは、触媒（炭素の堆積を促進する材料）を用いて炭化水素ガスを分解して形成することができる。カーボンナノチューブとグラファイトナノファイバーは触媒の種類、及び分解の温度によって異なる。

【 0 0 8 3 】

前記触媒材料としては Fe, Co, Pd, Ni もしくはこれらの中から選択された材料の合金が繊維状カーボン形成用の核として用いることが出来る。

【 0 0 8 4 】

特に、Pd においては低温（400℃以上の温度）でグラファイトナノファイバーを生成することが可能である。一方、Fe または Co を触媒として用いた場合、カーボンナノチューブの生成温度は800℃以上必要である。Pd を用いてのグラファイトナノファイバー材料の作成は、低温で可能なため、他の部材への影響や、製造コストの観点からも好ましい。

【 0 0 8 5 】

さらに Pd においては、酸化物が水素により低温（室温）で還元される特性を用いて、核形成材料として酸化パラジウムを用いることが可能である。

【 0 0 8 6 】

酸化パラジウムの水素還元処理を行うと、一般的な核形成技法として従来から使用されている金属薄膜の熱凝集や、爆発の危険を伴う超微粒子の生成と蒸着を用いずとも、比較的低温（200℃以下）で初期凝集核の形成が可能となった。

【 0 0 8 7 】

前述の炭化水素ガスとしては、例えば、エチレン、メタン、プロパン、プロピレンなどの炭化水素ガス、あるいはエタノールやアセトンなどの有機溶剤の蒸気を用いることができる。

【 0 0 8 8 】

尚、繊維状カーボンの原料としては、前述の炭化水素ガスだけでなく、CO, CO<sub>2</sub>などの原料も用いることが出来る。

【 0 0 8 9 】

図 1, 図 6 に示した、層 5 の材料としては、前述したように、繊維状カーボン

の成長選択性を有するTi, Zr, NbもしくはAlの中から選ばれた材料の酸化物、またはTi, ZrもしくはNbの中から選ばれた材料の酸化物半導体を用いる。

## 【0090】

上記Ti, Zr, Nbの化学量論的な酸化物は絶縁体であるが、弱い酸化あるいは低級の酸化物は、内部に多くの欠陥を保有し、酸素欠損型等の半導体を形成する。

## 【0091】

ただし、Alは導電性を有する酸化膜は形成されない。このためAlの酸化物を用いる場合には、Alの表面に形成される酸化膜層の厚さを薄くすることで、電子が絶縁層をトンネリングする導電機構を用いて繊維状カーボンと陰極電極3との電氣的接続を確保する必要がある。

## 【0092】

本実施の形態では、Ti, Zr, NbまたはAlの中から選ばれた材料の酸化物の上にPdを300℃程度の温度で数十分程度焼成して酸化パラジウムを形成した。このときTi, Zr, NbまたはAlも酸化するが、この程度の焼成温度と時間では、最初に堆積した層5の厚さにもよるが、層5全体が酸化せず、その表面だけが酸化する。さらに、前述したように半導体的な性質もあることから、結果、上記のように形成した層5には導電性を確保することができる。

## 【0093】

また、Pdなどの触媒粒子が形成される層5の表面を上述した酸化物で構成することで、繊維状カーボンを成長させる際の、層5の材料と触媒粒子との反応を抑制することができる。その結果、安定に、且つ高密度に繊維状カーボンを成長させることができる。

## 【0094】

これにより、図1に示すように、層5上に複数の繊維状カーボンが成長し、電子放出部材（エミッター）4が形成される。

## 【0095】

本発明の電子放出素子、電子放出装置、画像形成装置においては、電子放出の

関与に係わらず、エミッター（電子放出部材）４の存在する領域を以後「エミッター領域」と呼ぶ。

【 0 0 9 6 】

「エミッター領域」における電子放出点の位置（電子放出部位）とその動作について図 6， 7 を用いて説明する。

【 0 0 9 7 】

陰極電極 3 と引き出し電極 2 との間隔を数  $\mu\text{m}$  に設定した本発明の電子放出素子を、図 6 に示すような真空装置 6 0 に設置し、真空排気装置 6 5 によって  $10^{-4}\text{Pa}$  程度に到達するまで十分に排気した、図 6 に示したように基板 1 の表面から数ミリの高さ  $H$  の位置に陽極（アノード電極） 6 1 の表面が位置するように設け、陰極電極 3 および引き出し電極よりも数キロボルト高い電位（電圧  $V_a$ ）を電圧源（「第 2 の電圧印加手段」または「第 2 の電位印加手段」）を用いて、陽極 6 1 に印加した。ここでは、電圧  $V_a$  を陰極電極 3 と陽極 6 1 との間に印加したが、陽極に印加する電圧はグランド電位を基準としても良い。尚、基板 1 の表面と陽極 6 1 の表面は実質的に平行になるように配置される。

【 0 0 9 8 】

素子には、図示しない電源（「第 1 の電圧印加手段」または「第 1 の電位印加手段」）により駆動電圧  $V_f$  として数十  $V$  程度からなる電圧を陰極電極 3 と引き出し電極 2 との間に印加し、電極 2、 3 間に流れる素子電流  $I_f$  と、アノード電極に流れる電子放出電流  $I_e$  を計測した。

【 0 0 9 9 】

この時、等電位線 6 3 は図 6 のように形成され（基板 1 表面に実質的に平行に電界（電界の向き）が形成され）、最も電界の集中する点は符号 6 4 で示される電子放出部材 4 の最もアノード電極寄り、且つギャップに面する場所と想像される。この電界集中点近傍に位置する電子放出材料の中で最も電界集中する場所から電子が主に放出されると考えられる。素子の  $I_e$  特性は図 7 に示すような特性であった。すなわち印加電圧の約半分から  $I_e$  が急激に立ち上がり、不図示の  $I_f$  は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して十分に小さな値であった。

## 【0100】

次に、図8を参照しながら、上述した原理に基づく電子放出素子を複数個配列して構成した電子源および画像形成装置について説明する。図8において、81は電子源基体、82はX方向配線、83はY方向配線である。84は電子放出素子、85は結線である。

## 【0101】

X方向配線82は $D \times 1$ 、 $D \times 2$ 、 $\dots$ 、 $D \times m$ の $m$ 本の配線からなり、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、巾は適宜設計される。

## 【0102】

Y方向配線83は $D_y 1$ 、 $D_y 2$ 、 $\dots$ 、 $D_y n$ の $n$ 本の配線よりなり、X方向配線82と同様に形成される。

## 【0103】

これら $m$ 本のX方向配線82と $n$ 本のY方向配線83との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している（ $m$ 、 $n$ は共に正の整数）。

## 【0104】

不図示の層間絶縁層は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された $SiO_2$ 等で構成される。例えば、X方向配線82を形成した電子源基体81の全面あるいは一部に所定の形状で形成され、特に、X方向配線82とY方向配線83の交差部の電位差に耐え得るように膜厚、材料、製法が適宜設定される。X方向配線82とY方向配線83はそれぞれ外部端子として引き出されている。

## 【0105】

電子放出素子84を構成する一対の電極（不図示）は、 $m$ 本のX方向配線82と $n$ 本のY方向配線83と導電性金属等からなる結線85によって電氣的に接続されている。

## 【0106】

X方向配線82とY方向配線83を構成する材料、結線85を構成する材料及び一対の素子電極を構成する材料は、その構成元素の一部あるいは全部が同一で

あっても、またそれぞれ異なってもよい。これら材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料と配線材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。

## 【0107】

X方向配線82には、X方向に配列した電子放出素子84の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線83には、Y方向に配列した電子放出素子84の各列を入力信号に応じて変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

## 【0108】

上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

## 【0109】

このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図9を用いて説明する。図9は、画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図である。

## 【0110】

図9において、81は電子放出素子を複数配した電子源基体、91は電子源基体81を固定したリアプレート、96はガラス基体93の内面に蛍光膜94とメタルバック95等が形成されたフェースプレートである。92は、支持枠であり該支持枠92には、リアプレート91、フェースプレート96がフリットガラス等を用いて接続されている。外囲器97は、例えば大気中、真空中あるいは、窒素中で、400～500度の温度範囲で10分以上焼成することで、封着して構成される。

## 【0111】

外囲器97は、上述のごとく、フェースプレート96、支持枠92、リアプレート91で構成される。リアプレート91は主に電子源基体81の強度を補強する目的で設けられるため、電子源基体81自体で十分な強度を持つ場合は別体の

リアプレート 9 1 は不要とすることができる。すなわち、電子源基体 8 1 に直接支持枠 9 2 を封着し、フェースプレート 9 6、支持枠 9 2 及び電子源基体 8 1 で外囲器 9 7 を構成しても良い。一方、フェースプレート 9 6 とリアプレート 9 1 の間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器 9 7 を構成することもできる。

【 0 1 1 2 】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

【 0 1 1 3 】

(第 1 実施例)

図 1 ( a ) は本発明の第 1 実施例に係る電子放出素子を素子上部から見た模式図であって、図 1 ( b ) は図 1 ( a ) の A - A 間断面図である。

【 0 1 1 4 】

図 1 において 1 は絶縁性の基板、2 は引き出し電極、3 は陰極電極、4 は電子放出部材、5 は繊維状カーボンが成長する層を示している。

【 0 1 1 5 】

以下に、図 5 を用いて本実施例の電子放出素子の製造工程を詳細に説明する。

【 0 1 1 6 】

(工程 1)

基板 1 に石英基板を用い、十分洗浄を行った後、スパッタ法により厚さ 5 n m の T i (不図示) 及び厚さ 3 0 n m の P t を連続的に蒸着を行なう。

【 0 1 1 7 】

次に、フォトリソグラフィ工程で、ポジ型フォトレジスト ( A Z 1 5 0 0 / クラリアント社製) を用いてレジストパターンを形成する。

【 0 1 1 8 】

次に、パターンニングした前記フォトレジストをマスクとし、A r ガスを用いて P t 層および T i 層のドライエッチングを行い、電極ギャップ間 (間隔) が 5  $\mu$  m からなる引き出し電極 2 および陰極電極 3 を形成する (図 5 ( a ) ) 。

【 0 1 1 9 】



(工程2)

次に、基板1全体にCrをEB蒸着にて約100nmの厚さに堆積する。

【0120】

次に、フォトリソグラフィ工程で、ポジ型フォトリソグ(AZ1500/クラリアント社製)を用いてレジストパターンを形成する。

【0121】

次に、パターニングした前記フォトリソグをマスクとし、電子放出材料を被覆すべき領域(100 $\mu$ m角)を陰極電極3上に形成し、開口部のCrを硝酸セリウム系のエッチング液で取り除く。

【0122】

次に、スパッタ法にてTiを厚さ50nmの厚さに蒸着する。

【0123】

次に、不要なTiとレジストを同時に剥離する(リフトオフ法)(図5(b))。

【0124】

(工程3)

Pd錯体にイソプロピルアルコール等を加えた錯体溶液を、スピンコートにて基板全体に塗布する。

【0125】

塗布後、大気中300℃で熱処理を行い、酸化パラジウム51を約10nmの厚さに形成した後、残る全てのCrを硝酸セリウム系のエッチング液にて取り除く。

【0126】

この時、下地のTi層5の表面が酸化されているが、層5のシート抵抗は $1 \times 10^2 \Omega/\square$ となり、導電性は確保されている(図5(c))。

【0127】

(工程4)

大気を排気後、基板1を200℃に加熱し、窒素で希釈した2%水素気流中で熱処理を行う。この段階で素子表面には粒子の直径が約3~10nmの粒子52

が形成される。この時の粒子の密度は約  $10^{11} \sim 10^{12}$  個 /  $\text{cm}^2$  と見積もられる (図 5 (d))。

【0128】

(工程 5)

続いて、窒素希釈した 0.1% エチレン気流中で  $500^\circ\text{C}$ 、10 分間加熱処理して繊維状カーボン进行形成する。

【0129】

上記製造工程により得られた電子放出素子を走査電子顕微鏡で観察すると、Pd 塗布領域に直径  $10\text{ nm} \sim 25\text{ nm}$  程度で、屈曲しながら繊維状に伸びた多数の繊維状カーボンが形成されているのがわかった。このとき繊維状カーボンの厚さは約  $500\text{ nm}$  となっていた (図 5 (e))。

【0130】

尚、図中、触媒粒子は導伝性材料と接する位置に描かれているが、繊維状カーボンの先端あるいは繊維の中間位置に存在することもあった。

【0131】

本素子の電子放出効率を検証すべく、本素子を図 6 に示すような真空装置 60 に設置し、真空排気装置 65 によって  $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  に到達するまで十分に排気した。そして、素子から  $H = 2\text{ mm}$  離れた陽極 (アノード) 61 に、陽極 (アノード) 電圧として  $V_a = 10\text{ kV}$  を印加し、さらに、素子には駆動電圧  $V_f = 20\text{ V}$  からなるパルス電圧を印加して、このときに流れる素子電流  $I_f$  と電子放出電流  $I_e$  を計測した。

【0132】

素子の  $I_e$  特性は図 7 に示すような特性を示した。具体的には、印加電圧の約半分から  $I_e$  が急激に増加し、 $V_f$  が  $15\text{ V}$  のときに約  $1\text{ }\mu\text{ A}$  の電子放出電流  $I_e$  が測定された。一方  $I_f$  (不図示) は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して一桁以上小さな値であった。

【0133】

以上述べたように、本実施例では陰極電極 3 の上に繊維状カーボンの成長選択性を有する層 5 を設けたことで、繊維状カーボンを所定の位置に一定の高い密度

で成長させることが可能となった。

【 0 1 3 4 】

また、層 5 を繊維状カーボンと電極 3 との電氣的接続層として用いたことにより、繊維状カーボンと電極 3 との間に安定した電氣的接合を確保でき、安定に電子放出させることが可能となった。

【 0 1 3 5 】

本実施例では、層 5 の材料として、T i の一部分が酸化したものまたは T i の酸化物半導体を用いたが、T i のかわりに Z r , N b または A l を用いてもよい。また、これら以外であっても、繊維状カーボンの成長選択性を有する材料であれば好適に利用できる。

【 0 1 3 6 】

本実施例では、工程 1 で陰極電極 3 を形成した後、陰極電極 3 の上に層 5 を積層したが、陰極電極 3 と層 5 を同一の材料で一度に形成してもよい。このときの材料として上述の繊維状カーボンの成長選択性を有する材料を用いることで、より簡易なプロセスで電子放出素子を作ることができる。

【 0 1 3 7 】

本実施例の電子放出素子で得られたビームは Y 方向に細長く、X 方向に短い、略矩形形状であった。

【 0 1 3 8 】

駆動電圧 V f を 1 5 V、アノード間距離 H を 2 m m に固定し、アノード電圧 V a を 5 k V , 1 0 k V、ギャップを 1 μ m , 5 μ m にした時のビーム幅を測定したところ表 1 のようになった。

【 0 1 3 9 】

【表 1】

	V a = 5 k V	V a = 1 0 k V
ギャップ：1 μ m	X 方向 6 0 μ m	X 方向 3 0 μ m
	Y 方向 1 7 0 μ m	Y 方向 1 5 0 μ m
ギャップ：5 μ m	X 方向 9 3 μ m	X 方向 7 2 μ m
	Y 方向 1 7 0 μ m	Y 方向 1 5 0 μ m

## 【 0 1 4 0 】

なお、駆動に必要な電界は繊維状カーボンの成長条件を変えることで変化させることが可能であった。特に酸化パラジウムを還元処理してできる Pd の平均粒径が、その後の成長でできる繊維状カーボンの直径と関連している。Pd の平均直径は塗布する Pd 錯体の Pd 濃度とスピコート回転数の回転数で制御することが可能であった。

## 【 0 1 4 1 】

この素子の繊維状カーボンを透過電顕で観察したところ、グラフェンが図 1 2 の右に示すように、繊維状カーボンの軸方向に沿って積層された構造であった。グラフェンの積層間隔（Z 軸方向）は温度が低い 5 0 0℃程度では不鮮明であり、その間隔が 0. 4 n m であったが、温度が高くなればなるほど、格子間隔が鮮明となり、7 0 0℃では 0. 3 4 n m となりグラファイト 0. 3 3 5 n m に近い値となった。

## 【 0 1 4 2 】

## （第 2 実施例）

図 2 には、第 2 実施例が示されている。

## 【 0 1 4 3 】

本実施例では陰極電極 3 b の厚さを 5 0 0 n m、引き出し電極 2 の厚さを 3 0 n m に形成した以外は第 1 実施例と同様にして電子放出素子の作製を行い、I f , I e の計測を行った。

## 【 0 1 4 4 】

その他の構成および作用については第 1 実施例と同一なので、同一の構成部分については同一の符号を付して、その説明は省略する。

## 【 0 1 4 5 】

本実施例の素子構成では、陰極電極 3 b を厚くすることで、電子放出位置を引き出し電極 2 から見て、確実に高い位置（アノード側）にすることが出来た。

## 【 0 1 4 6 】

この構成によって、電子がゲートに衝突する軌道が減少し、効率の低下や、ビーム径の増大を招く現象を防ぐことができた。

【 0 1 4 7 】

この結果、本素子構成においても、 $V_f$  が 2 0 V では約  $1 \mu A$  の電子放出電流  $I_e$  が測定された。一方  $I_f$  は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して二桁小さな値であった。

【 0 1 4 8 】

なお、この時のビーム径も表 1 と略同じであった。

【 0 1 4 9 】

(第 3 実施例)

図 3 には、第 3 実施例が示されている。

【 0 1 5 0 】

上記実施例では、層 5 と電子放出部材 4 を陰極電極 3 上に形成したが、本実施例では、層 5 c および電子放出部材 4 c が、陰極電極 3 とゲート電極 2 とのギャップ（間隙）部と、陰極電極 3 上にまたがるように形成した。

【 0 1 5 1 】

第 1 実施例の工程 2 において、レジストパターンを形成する位置を変える以外は、第 1 実施例と同じ工程により形成することができるので、同一の部分については説明を省略する。

【 0 1 5 2 】

なお、本実施例では、電子放出部材 4 c と引き出し電極 2 の離間幅が狭くなるように、陰極電極 3 とゲート電極 2 間のギャップ部のほぼ中間位置（ギャップ間距離の約半分）まで層 5 c および電子放出部材 4 c を延設した。

【 0 1 5 3 】

本素子では第 1 実施例と比較してギャップ間距離が小さい分、電界が約 2 倍程度強い。このため駆動の電圧は 8 V 程度まで低下させることが可能となった。

【 0 1 5 4 】

また層 5 を繊維状カーボンの電氣的接続層として用いたことによりギャップ内の繊維状カーボンから安定に電子放出させることが可能となった。

【 0 1 5 5 】

(第 4 実施例)

図 4 には、第 4 実施例が示されている。

【 0 1 5 6 】

本実施例では、第 1 実施例で述べた工程 1 と 2 を以下に示すように変更した。

【 0 1 5 7 】

(工程 1)

基板 1 に石英基板を用い、十分洗浄を行った後、スパッタ法により、陰極電極 3 d として厚さ 5 n m の T i 及び厚さ 3 0 n m の P t を、さらに、繊維状カーボン成長可能な層 5 d として厚さ 1 0 0 n m の T i を、連続的に蒸着を行う。

【 0 1 5 8 】

次に、フォトリソグラフィ工程で、ポジ型フォトレジスト (A Z 1 5 0 0 / クラリアント社製) を用いてレジストパターンを形成する。

【 0 1 5 9 】

次に、パターニングした前記フォトレジストをマスクとして、C F 4 により T i 層 (層 5 d) のドライエッチングを行い、続いて、P t, T i 層 (陰極電極 3 d) を A r にてドライエッチングを行って陰極電極 3 d を形成する。

【 0 1 6 0 】

次に、陰極電極 3 d をマスクとして用い、フッ酸とフッ化アンモニウムからなる混酸を用いて、約 5 0 0 n m の深さ、石英基板をエッチングする。

【 0 1 6 1 】

続いて、引き出し電極 2 d として再びスパッタ法により厚さ 5 n m の T i 及び厚さ 3 0 n m の P t を連続的に蒸着を行う。陰極電極 3 d のフォトレジストを剥離後、再びポジ型フォトレジスト (A Z 1 5 0 0 / クラリアント社製) を用いて引き出し電極形状を形成するためのレジストパターンを形成する。

【 0 1 6 2 】

次に、パターニングした前記フォトレジストをマスクとして P t 層, T i 層を A r を用いてドライエッチングを行い、電極間に形成された段差がギャップとして作用するように引き出し電極 2 を形成する。

【 0 1 6 3 】

この工程以降は、第 1 実施例とほぼ同一の工程である。

## 【 0 1 6 4 】

ただし、本実施例では、繊維状カーボンの成長用触媒材料としてNiを用いた。このとき、レジストパターンを導電層5d上に形成して、直進性のよい抵抗加熱蒸着でNi粒子を約5nmの厚さに形成し、その後酸化処理を350℃で30分行うとよい。

## 【 0 1 6 5 】

本実施例では、基板1dに段差を設けて両電極に高低差をつけた構成にしたので、より微細なギャップを作ることが可能となり、約6V程度から電子放出させることが出来るようになった。

## 【 0 1 6 6 】

また陰極材料4dの高さ（膜厚）が厚いことに起因して、膜の上部からだけでなく中間位置から電子が出ることで、引き出し電極2dに電子が衝突し、効率の低下や、ビーム径の増大を防ぐことが出来た。

## 【 0 1 6 7 】

## （第5実施例）

本発明の実施の形態に係る電子放出素子を複数配列して構成される画像形成装置について、図8，9，10を用いて説明する。図8において、81は電子源基体、82はX方向配線、83はY方向配線である。84は電子放出素子、85は結線である。

## 【 0 1 6 8 】

電子放出素子84を複数配置したことに伴い素子の容量が増大すると、図8に示すマトリクス配線においては、パルス幅変調に伴う短いパルスを加えても容量成分により波形がなまり、期待した階調が取れないなどの問題が生じる。このため本実施例では電子放出部のすぐ脇に層間絶縁層を配し、電子放出部以外での容量性分の増加を低減する構造を採用した。

## 【 0 1 6 9 】

図8において、X方向配線82はD×1，D×2，・・・，D×mのm本の配線からなり、蒸着等にて形成された厚さ約1μm、幅300μmのアルミニウム系配線材料で構成されている。配線の材料，膜厚，巾は適宜設計される。

【 0 1 7 0 】

Y 方向配線 8 3 は厚さ  $0.5 \mu\text{m}$ 、幅  $100 \mu\text{m}$  の  $Dy_1, Dy_2, \dots, Dy_n$  の  $n$  本の配線よりなり、X 方向配線 8 2 と同様に形成される。

【 0 1 7 1 】

これら  $m$  本の X 方向配線 8 2 と  $n$  本の Y 方向配線 8 3 との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している ( $m, n$  は共に正の整数)。

【 0 1 7 2 】

不図示の層間絶縁層は、スパッタ法等を用いて厚さ約  $0.8 \mu\text{m}$  に形成した  $SiO_2$  からなり、X 方向配線 8 2 を形成した電子源基体 8 1 の全面あるいは一部に所定の形状で形成され、特に、X 方向配線 8 2 と Y 方向配線 8 3 の交差部の電位差に耐え得るように膜厚を決定する。本実施例では 1 素子当たりの素子容量が  $1 \text{ pF}$  以下、素子耐圧が  $30 \text{ V}$  になるように層間絶縁層の厚さを決定した。

【 0 1 7 3 】

X 方向配線 8 2 と Y 方向配線 8 3 はそれぞれ外部端子として引き出されている。

【 0 1 7 4 】

電子放出素子 8 4 を構成する一対の電極 (不図示) は、 $m$  本の X 方向配線 8 2 と  $n$  本の Y 方向配線 8 3 と導電性金属等からなる結線 8 5 によって電氣的に接続されている。

【 0 1 7 5 】

X 方向配線 8 2 には、X 方向に配列した電子放出素子 8 4 の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y 方向配線 8 3 には、Y 方向に配列した電子放出素子 8 4 の各列を入力信号に応じて変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

【 0 1 7 6 】

本実施例においては Y 方向配線 8 3 は高電位、X 方向配線 8 2 は低電位になる



ように接続した。このように接続することで、ビームの収束効果が得られた。

【 0 1 7 7 】

上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

【 0 1 7 8 】

このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図 9 を用いて説明する。

【 0 1 7 9 】

図 9 は、ガラス基板材料としてソーダライムガラスを用いた画像形成装置の表示パネルの概略斜視図である。

【 0 1 8 0 】

図 9 において、8 1 は電子放出素子を複数配した電子源基体、9 1 は電子源基体 8 1 を固定したリアプレート、9 6 はガラス基体 9 3 の内面に蛍光膜 9 4 とメタルバック 9 5 等が形成されたフェースプレートである。9 2 は、支持枠であり該支持枠 9 2 には、リアプレート 9 1、フェースプレート 9 6 がフリットガラス等を用いて接続されている。9 7 は外囲器であり、真空中で、4 5 0 ℃の温度範囲で 1 0 分焼成することで、封着して構成される。

【 0 1 8 1 】

外囲器 9 7 は、上述のごとく、フェースプレート 9 6、支持枠 9 2、リアプレート 9 1 で構成される。そして、フェースプレート 9 6 とリアプレート 9 1 の間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器 9 7 を構成した。

【 0 1 8 2 】

メタルバック 9 5 は、蛍光膜 9 4 作製後、蛍光膜 9 4 の内面側表面の平滑化処理（通常、「フィルミング」と呼ばれる。）を行い、その後 A 1 を真空蒸着等を用いて堆積させることで作られた。

【 0 1 8 3 】

フェースプレート 9 6 には、更に蛍光膜 9 4 の導電性を高めるため、蛍光膜 9 4 の外面側に透明電極（不図示）を設けた。

【 0 1 8 4 】

前述の封着を行う際には、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させる必要があり、十分な位置合わせが不可欠となる。

【 0 1 8 5 】

本実施例では電子源からの電子放出はゲート電極側に出射されるので、10 kVのアノード電圧、アノード間距離2 mmの時は、200  $\mu$ mだけゲート側に偏移させて蛍光体を配置した。

【 0 1 8 6 】

図10は本実施例の画像形成装置の回路構成を示す模式図である。

【 0 1 8 7 】

走査回路102は、内部にM個のスイッチング素子（図中、S1～Smで模式的に示している。）を備えたものである。各スイッチング素子は、直流電圧源Vxの出力電圧もしくは0V（グラウンドレベル）のいずれか一方を選択し、表示パネル101の端子Dox1～Doxmと電氣的に接続される。

【 0 1 8 8 】

S1～Smの各スイッチング素子は、制御回路103が出力する制御信号T<sub>SCAN</sub>に基づいて動作するものであり、例えばFETのようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【 0 1 8 9 】

直流電圧源Vxは電子放出素子の特性（電子放出しきい値電圧）に基づき、走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するよう設定されている。

【 0 1 9 0 】

制御回路103は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行なわれるように各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路103は、同期信号分離回路106より送られる同期信号T<sub>SYNC</sub>に基づいて、各部に対してT<sub>SCAN</sub>、T<sub>SFT</sub>およびT<sub>MRY</sub>の各制御信号を発生する。

【 0 1 9 1 】

同期信号分離回路106は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号か

ら同期信号成分と輝度信号成分とを分離するための回路で、一般的な周波数分離（フィルター）回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路 1 0 6 により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上  $T_{SYNC}$  信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分は便宜上 DATA 信号と表した。該 DATA 信号はシフトレジスタ 1 0 4 に入力される。

【 0 1 9 2 】

シフトレジスタ 1 0 4 は、時系列的にシリアルに入力される前記 DATA 信号を、画像の 1 ライン毎にシリアル／パラレル変換するためのもので、前記制御回路 1 0 3 より送られる制御信号  $T_{SFT}$  に基づいて動作する（すなわち、制御信号  $T_{SFT}$  はシフトレジスタ 1 0 4 のシフトクロックであるということもできる。）  
。シリアル／パラレル変換された画像 1 ライン分（電子放出素子 N 素子分の駆動データに相当）のデータは、 $I d 1 \sim I d n$  の N 個の並列信号として前記シフトレジスタ 1 0 4 より出力される。

【 0 1 9 3 】

ラインメモリ 1 0 5 は、画像 1 ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶するための記憶装置であり、制御回路 1 0 3 より送られる制御信号  $T_{MRY}$  に従って適宜  $I d 1 \sim I d n$  の内容を記憶する。記憶された内容は、 $I d' 1 \sim I d' n$  として出力され、変調信号発生器 1 0 7 に入力される。

【 0 1 9 4 】

変調信号発生器 1 0 7 は、画像データ  $I d' 1 \sim I d' n$  の各々に応じて電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子  $D o y 1 \sim D o y n$  を通じて表示パネル 1 0 1 内の電子放出素子に印加される。

【 0 1 9 5 】

前述したように、本発明の実施の形態に係る電子放出素子は放出電流  $I e$  に対して以下の基本特性を有している。

【 0 1 9 6 】

すなわち、電子放出には明確なしきい値電圧  $V t h$  があり、 $V t h$  以上の電圧を印加された時のみ電子放出が生じる。電子放出しきい値以上の電圧に対しては

、素子への印加電圧の変化に応じて放出電流も変化する。

【 0 1 9 7 】

このことから、本素子にパルス状の電圧を印加する場合、例えば電子放出しきい値以下の電圧を印加しても電子放出は生じないが、電子放出しきい値以上の電圧を印加する場合には電子ビームが出力される。

【 0 1 9 8 】

その際、パルスの波高値  $V_m$  を変化させる事により出力電子ビームの強度を制御することが可能である。また、パルスの幅  $P_w$  を変化させることにより出力される電子ビームの電荷の総量を制御する事が可能である。

【 0 1 9 9 】

従って、入力信号に応じて、電子放出素子を変調する方式としては、電圧変調方式、パルス幅変調方式等が採用できる。

【 0 2 0 0 】

電圧変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器 1 0 7 として、一定長さの電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜パルスの波高値を変調するような電圧変調方式の回路を用いることができる。

【 0 2 0 1 】

また、パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器 1 0 7 として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【 0 2 0 2 】

シフトレジスタ 1 0 4 やラインメモリ 1 0 5 は、デジタル信号式を用いた。

【 0 2 0 3 】

本実施例では、変調信号発生器 1 0 7 には、例えば D/A 変換回路を用い、必要に応じて増幅回路などを付加する。パルス幅変調方式の場合、変調信号発生器 1 0 7 には、例えば高速の発振器および発振器の出力する波数を計数する計数器（カウンタ）及び計数器の出力値と前記メモリの出力値を比較する比較器（コンパレータ）を組み合わせた回路を用いた。

【 0 2 0 4 】

ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明を適用可能な画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、NTSC方式を挙げたが入力信号はこれに限られるものではなく、PAL、SECAM方式など他、これよりも多数の走査線からなるTV信号（例えば、MUSE方式をはじめとする高品位TV）方式をも採用できる。

【0205】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、繊維状カーボンの成長選択性を有する導電層を設けたので、繊維状カーボンを所定の位置に高密度で成長させ安定した電氣的接合を確保でき、素子容量および駆動電圧の低減と電子放出効率の向上を図るとともに、高精細なビームを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1実施例に係る電子放出素子の概略構成図である。

【図2】

本発明の第2実施例に係る電子放出素子の概略構成図である。

【図3】

本発明の第3実施例に係る電子放出素子の概略構成図である。

【図4】

本発明の第4実施例に係る電子放出素子の概略構成図である。

【図5】

本発明の第1実施例に係る電子放出素子の製造工程を示す図である。

【図6】

本発明の実施例に係る電子放出素子を動作させるときの模式図である。

【図7】

本発明の実施例に係る電子放出素子の動作特性を示す模式図である。

【図8】

本発明の実施例に係る電子源の単純マトリクス回路の概略構成図である。

【図9】

本発明の実施例に係る画像形成装置の表示パネルの概略構成図である。

【図 1 0】

本発明の実施例に係る画像形成装置の回路構成の概略構成図である。

【図 1 1】

カーボンナノチューブの構造を示す模式図である。

【図 1 2】

グラファイトナノファイバーの構造を示す模式図である。

【図 1 3】

縦型 F E の従来例の概略斜視図である。

【図 1 4】

横型 F E の従来例の概略斜視図である。

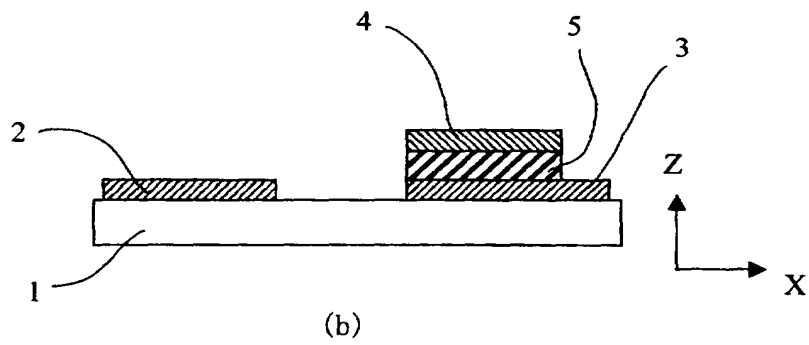
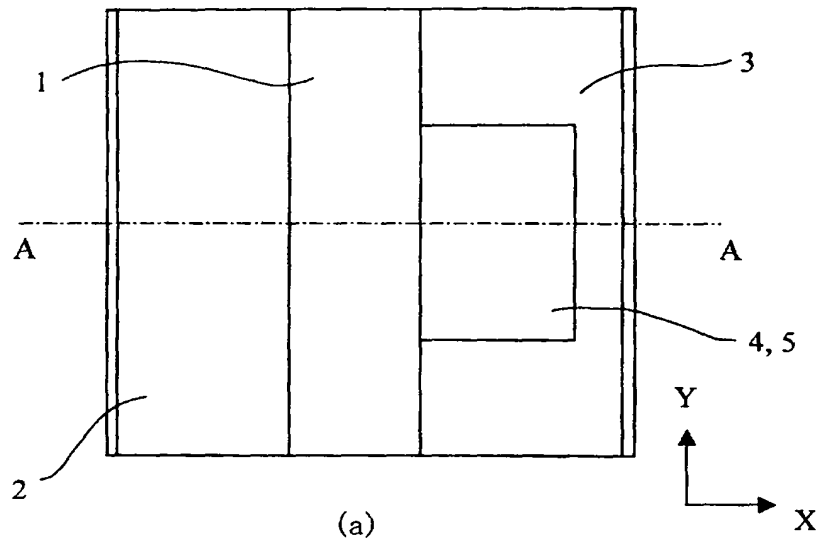
【符号の説明】

- 1, 1 d 基板
- 2, 2 d 引き出し電極（ゲート電極，第 2 電極）
- 3, 3 b, 3 d 陰極電極（カソード電極，第 1 電極）
- 4, 4 c, 4 d 陰極材料（繊維状カーボン）
- 5, 5 c, 5 d 導電層
- 6 0 真空装置
- 6 1 アノード
- 6 5 真空排気装置
- 8 1 電子源基体
- 8 2 X 方向配線
- 8 3 Y 方向配線
- 8 4 電子放出素子
- 8 5 結線
- 9 1 リアプレート
- 9 2 支持枠
- 9 3 ガラス基体
- 9 4 蛍光膜

- 9 5    メタルバック
- 9 6    フェースプレート
- 9 7    外囲器
- 1 0 1    表示パネル
- 1 0 2    走査回路
- 1 0 3    制御回路
- 1 0 4    シフトレジスタ
- 1 0 5    ラインメモリ
- 1 0 6    同期信号分離回路
- 1 0 7    変調信号発生器

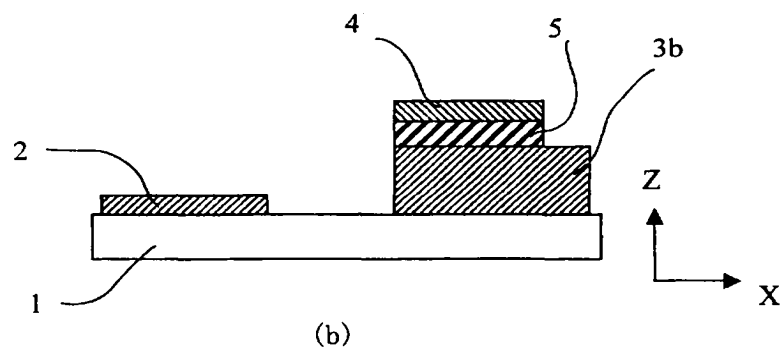
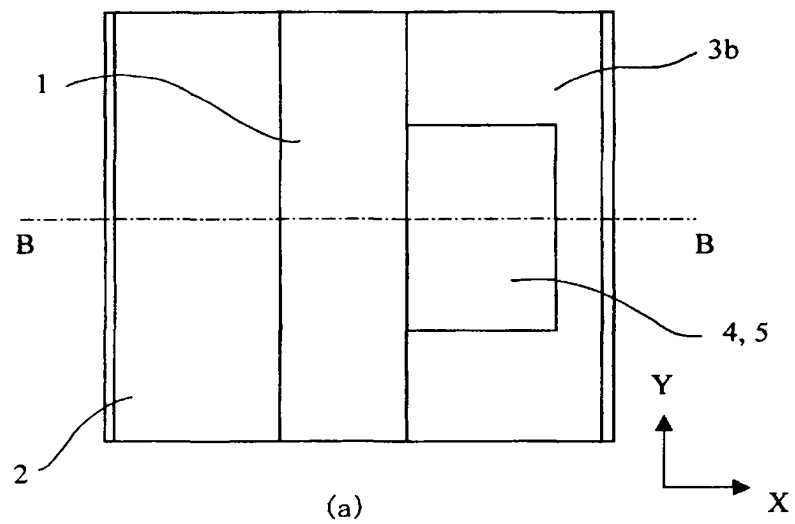
【書類名】 図面

【図 1】

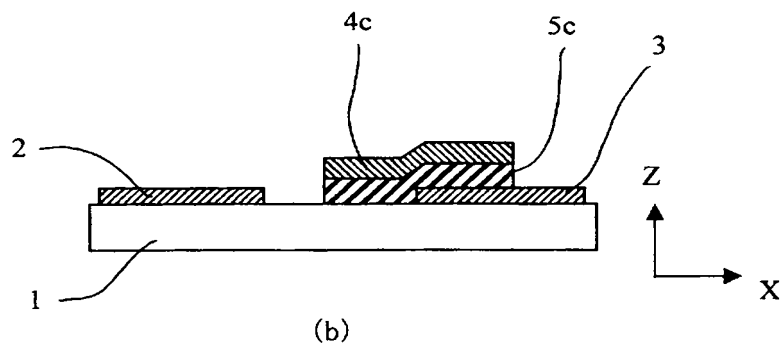
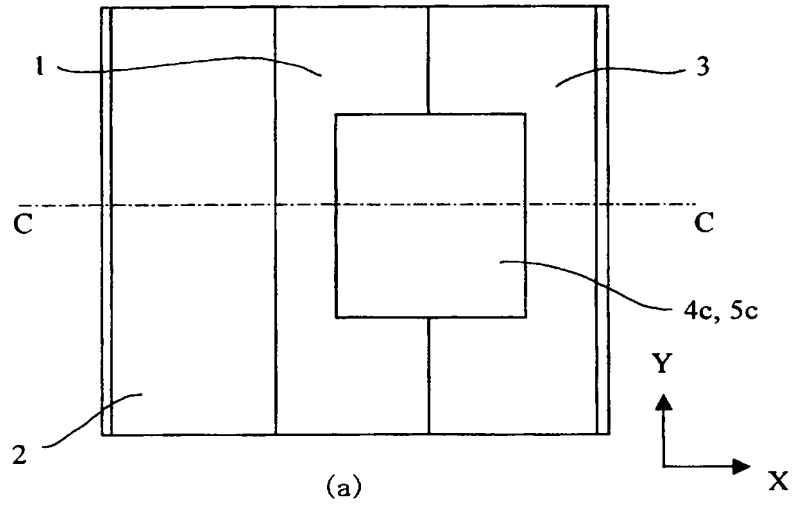




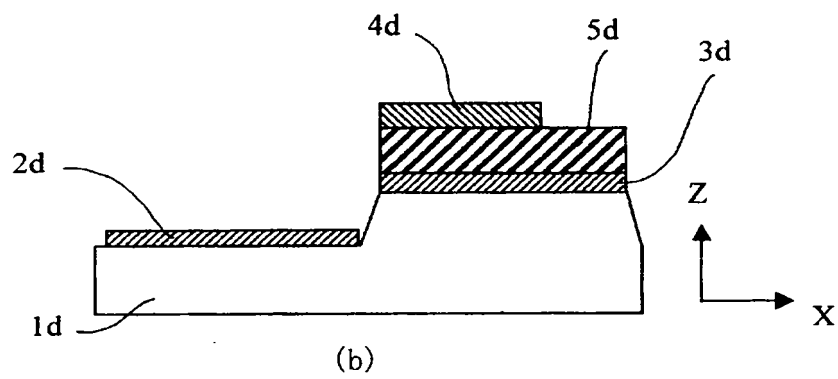
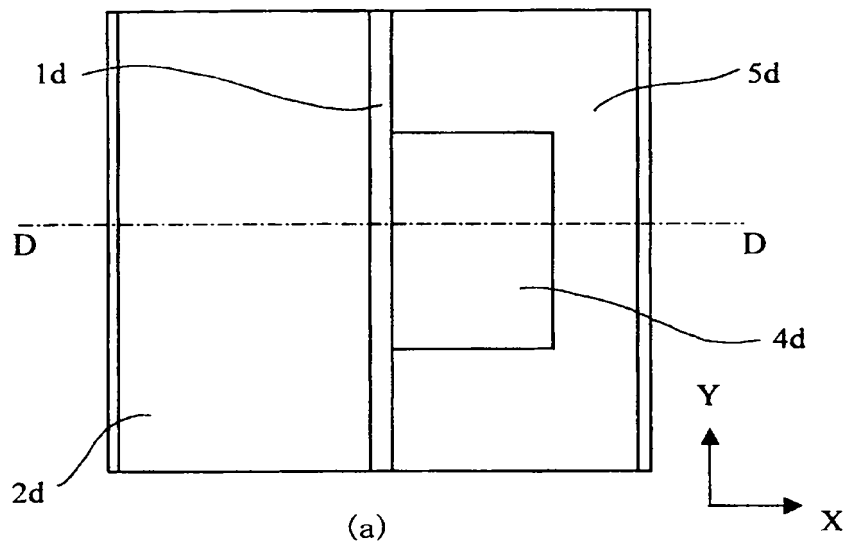
【図 2】



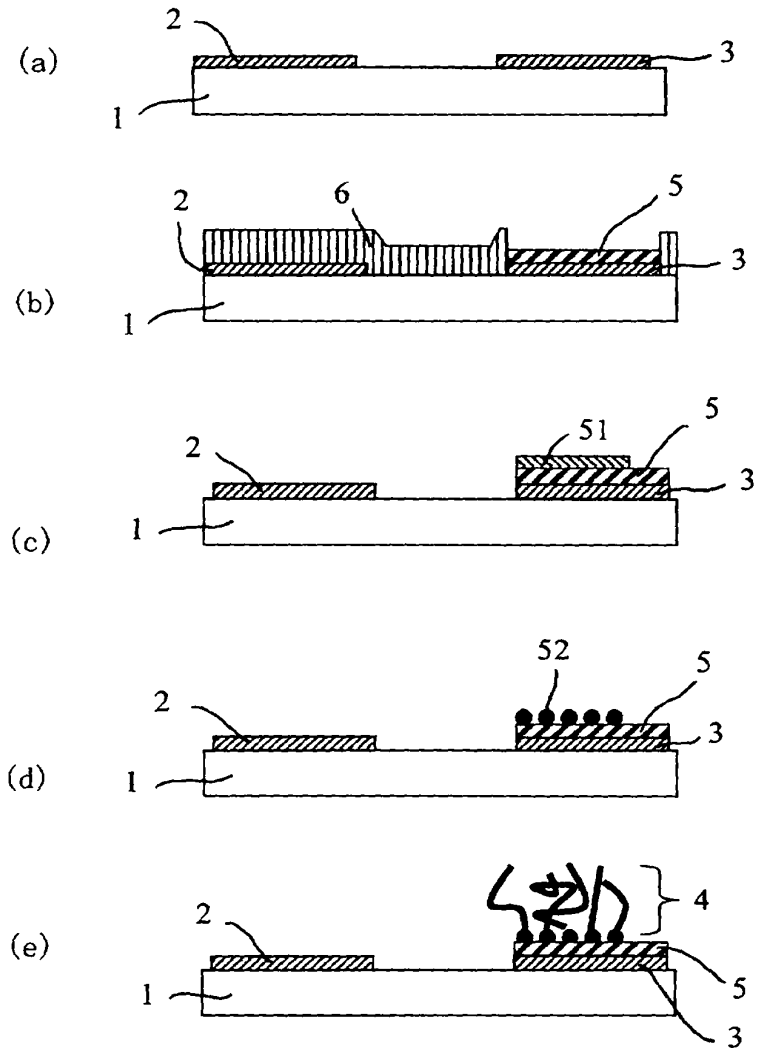
【図 3】



【図 4】

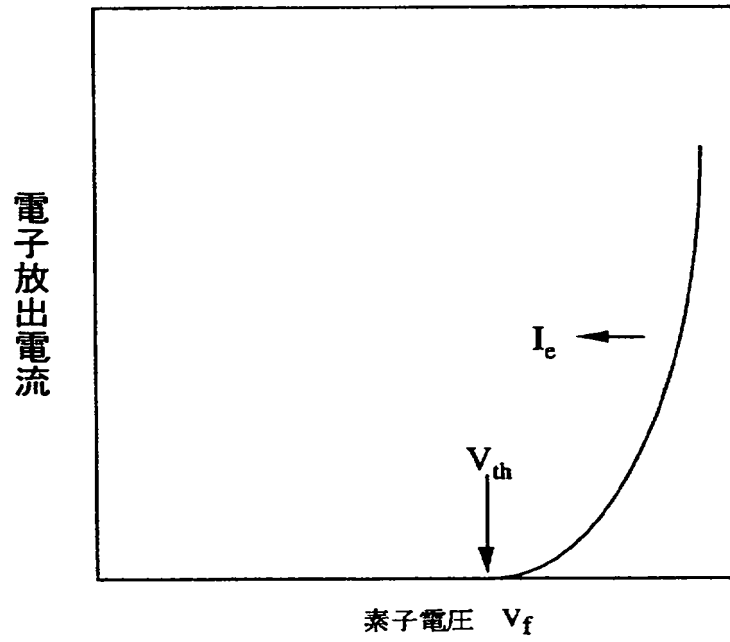


【図 5】

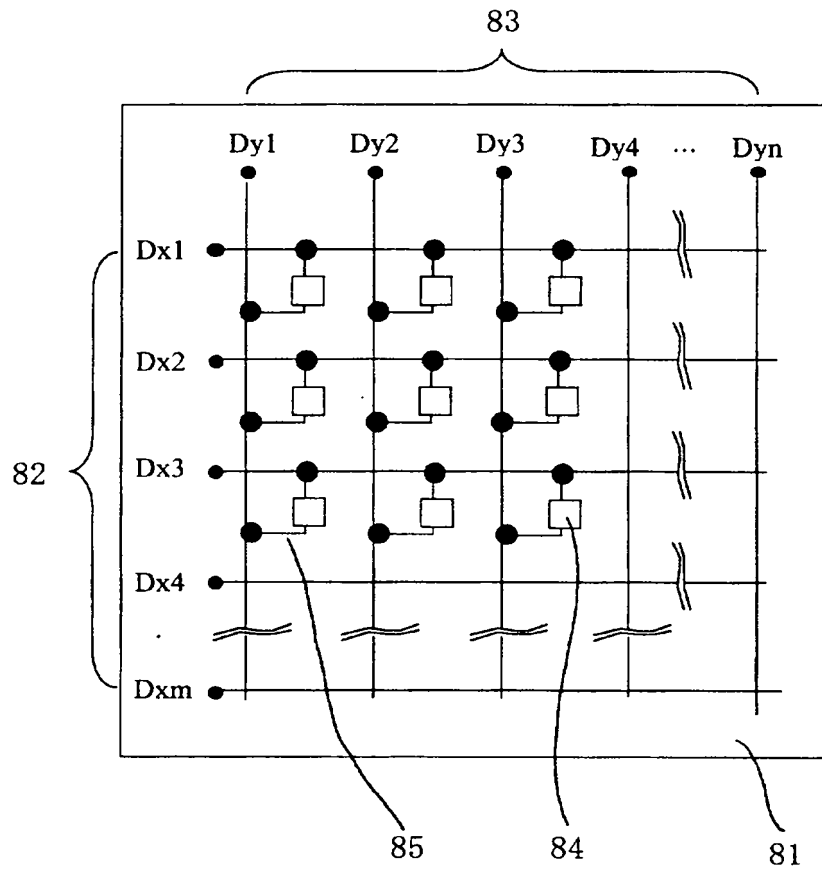




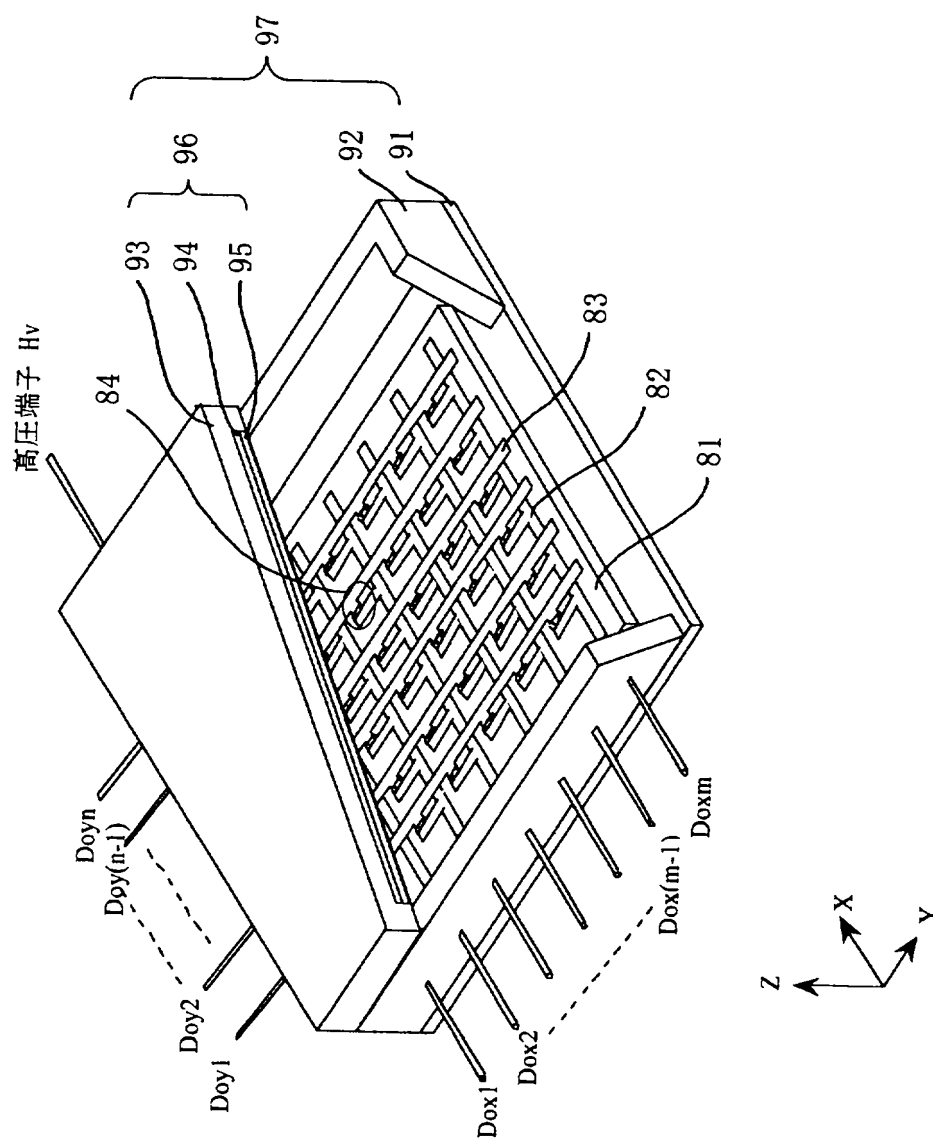
【図 7】



【図 8】

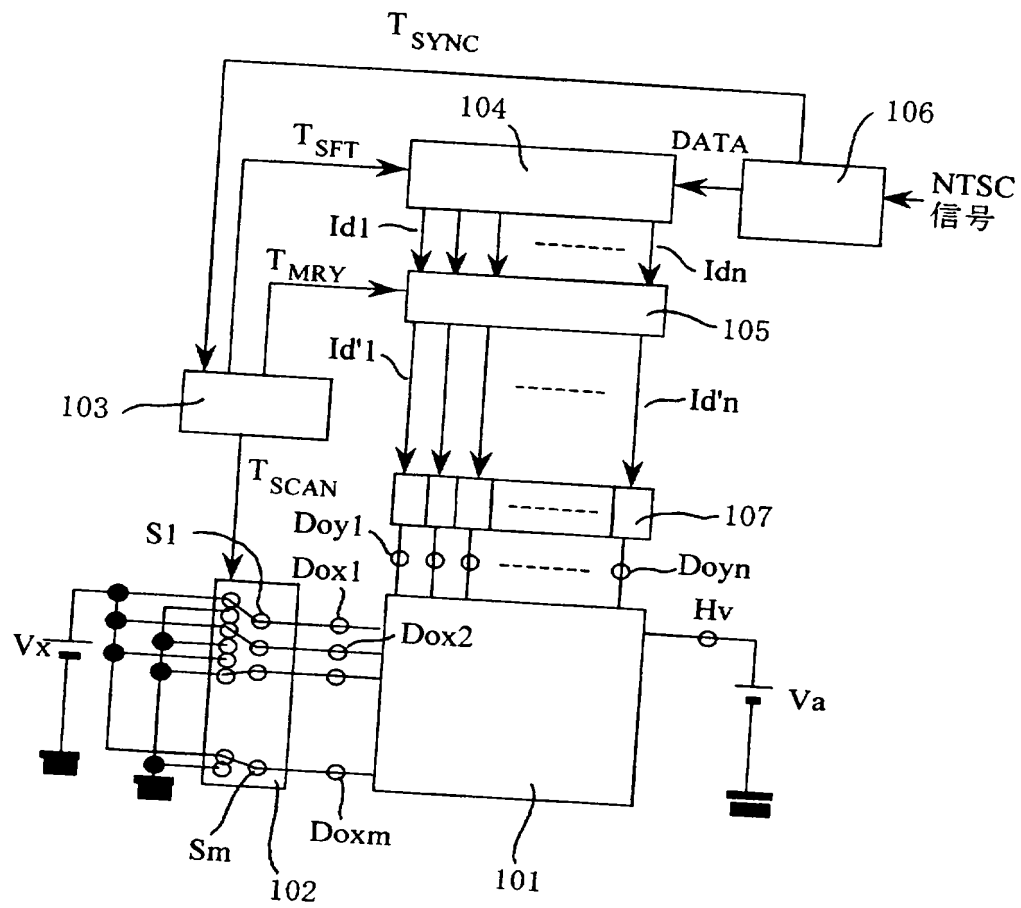


【图9】

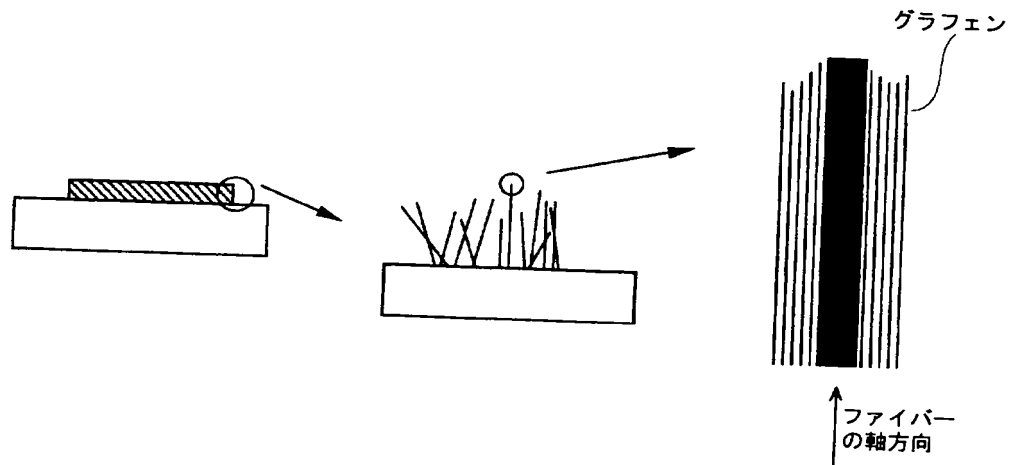




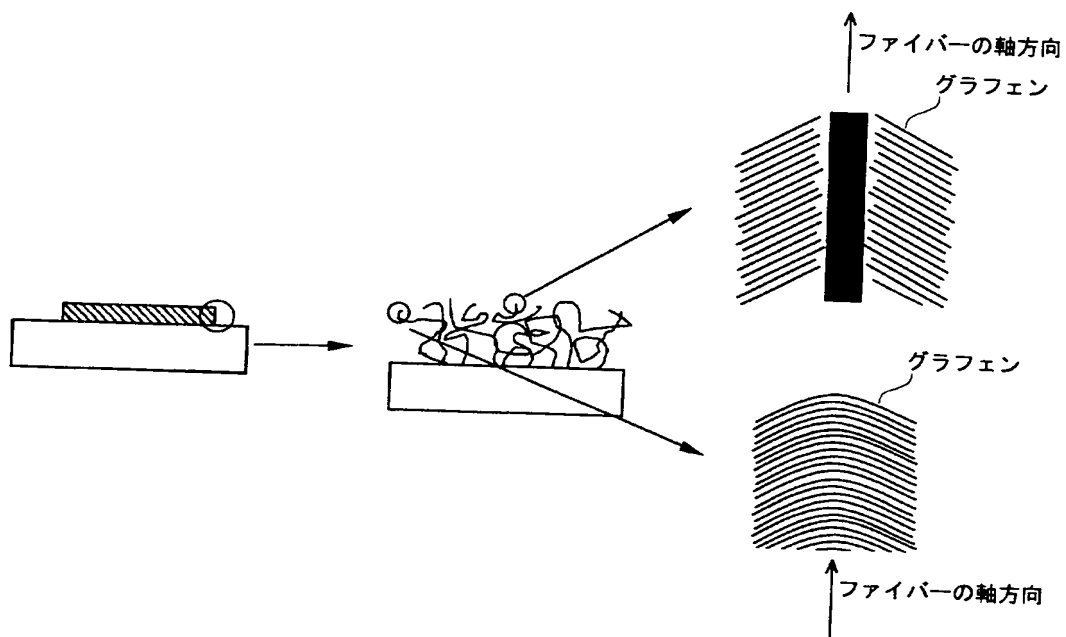
【図 10】



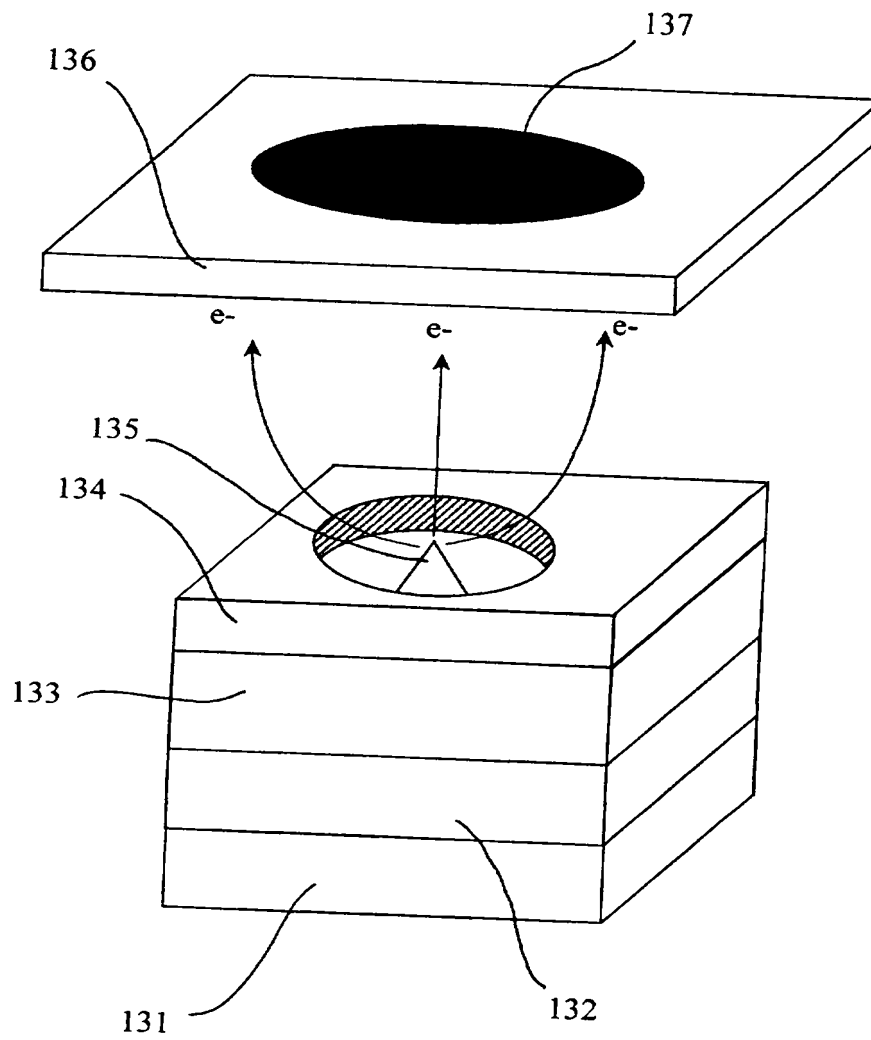
【図 11】



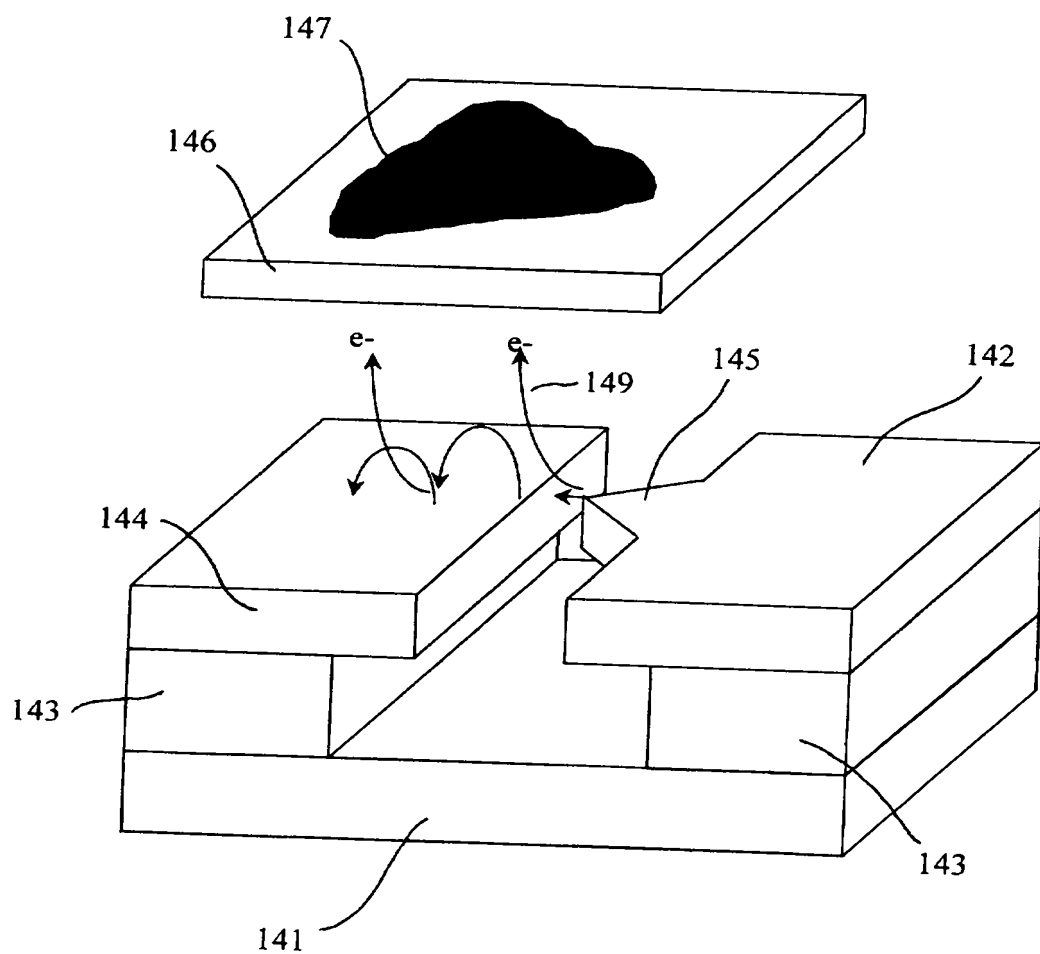
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 素子容量および駆動電圧の低減と電子放出効率の向上を図るとともに、高精細なビームを得ることができる電子放出素子および電子源および画像形成装置および電子放出素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 絶縁性の基板 1 上に引き出し電極 2 と陰極電極 3 を設け、陰極電極 3 上に繊維状カーボンの成長選択性を有する層 5 を形成し、層 5 上に形成した触媒粒子を介して繊維状カーボンを成長させる。

【選択図】 図 1

特 2001-254637

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-254637
受付番号	50101241802
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成13年 8月29日

### <認定情報・付加情報>

#### 【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社

#### 【代理人】

申請人

【識別番号】	100085006
【住所又は居所】	東京都中央区東日本橋3丁目4番10号 ヨコヤマビル6階 秀和特許事務所

【氏名又は名称】	世良 和信
----------	-------

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100100549
【住所又は居所】	東京都中央区東日本橋3丁目4番10号 ヨコヤマビル6階 秀和特許事務所

【氏名又は名称】	川口 嘉之
----------	-------

#### 【選任した代理人】

【識別番号】	100106622
【住所又は居所】	東京都中央区東日本橋3丁目4番10号 ヨコヤマビル6階 秀和特許事務所

【氏名又は名称】	和久田 純一
----------	--------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キャノン株式会社